

# 修 士 学 位 論 文

## 元素組成に基づいたタイプ7 普通コンドライトの形成過程

指導教授

海老原 充 教授

平成28年 2月 18日 提出

首都大学東京大学院

理工学研究科 分子物質化学 専攻

学修番号 14880334

氏 名 吉岡拓真

## 学位論文要旨（修士（理学））

論文著者名 吉岡 拓真

論文題名：元素組成に基づいたタイプ7 普通コンドライトの形成過程

### 【序論】

初期太陽系にて形成されたとされるコンドライト隕石は岩石学的にタイプ1 からタイプ6 まで分類でき、その中でも最も一般的なコンドライトである普通コンドライトは熱変成作用の程度によってタイプ3 から6 に分類される。さらにタイプ6 以上に熱変成作用を受けて再結晶したと思われるような隕石の発見により、タイプ7 が追加された。このタイプ7 普通コンドライトは、これまでは岩石・鉱物学的に特徴付けられてきたが、化学組成による研究は僅かしかない。そのため、タイプ7 普通コンドライトが経験したような強い熱変成が化学組成へ及ぼす影響は未だ明確ではない。

タイプ7 普通コンドライトと同様にタイプ6 以上の熱変成を経験した隕石として、母天体上での衝突溶融を経験したコンドライトや、コンドライトに近い化学組成をもつ始原的エコンドライトがある。しかしながら、これまで化学組成の観点においてタイプ7 普通コンドライトとこれらの隕石の比較は行われていない。本研究では2つの H7 コンドライト（Y-790960, A-880844）と2つの LL7 コンドライト（Y-74160, A-880933）の元素組成を求め、強い熱変成による化学組成への影響と各隕石の形成過程を考察した。

### 【実験】

隕石試料の断片（約 170~320 mg）を粉末状にし、その一部を分取して分析を行った。実験手法として、機器中性子放射化分析法（INAA）、誘導結合プラズマ発光分析法（ICP-AES）、誘導結合プラズマ質量分析法（ICP-MS）を用いた。INAA は京都大学原子炉実験所にて異なる2つの時間で中性子照射を行い、JB-1 を比較標準試料として各元素を定量した。ただし、Ni, Se, Au, Ir に関しては Allende 隕石を用いた。ICP-AES では主要元素と P の定量を内標準検量線法にて行った。ただし、P の定量には非スペクトル干渉を補正するためにマトリックスマッチング法を用いた。ICP-MS では希土類元素と Th, U を内標準検量線法によって定量した。Sm については同位体希釈法でも定量し、実験操作における試料損失を補正した。白金族元素の測定では NiS fire assay による前濃縮を行い、Rh を内標準検量線法で、Rh 以外の元素を同位体希釈法で定量した。

## 【結果・考察】

4つのタイプ7普通コンドライトにおいて40元素（Na, Mg, Al, P, K, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, As, Se, Ru, Rh, Pd, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Os, Ir, Pt, Au, Th, U）の定量値を得ることができた．そのうちの11元素は2つの分析法によって定量値を得た．TiとYbを除いて，CaとIrは10%以内，その他の元素は5%以内で2つ分析法による定量値は一致した．

これらのタイプ7普通コンドライトは概ねタイプ3～6の普通コンドライトと同様の元素組成を示した．本研究で定量値を得ることができた元素のうち，最も凝縮温度が低いSeとZnは，2つのH7コンドライトでは典型的なHコンドライトと同程度の含有量を示した．2つのLLコンドライトではZnの減少は見られなかったが，SeはLLコンドライトの平均値[1]に対して，Y-74160では49%，A-880933では65%の減少が確認された．さらにY-74160は典型的なLLコンドライトと比較して，親鉄元素の含有量が著しく低かった．CIコンドライトで規格化したY-74160の強親鉄性元素存在度パターンは，固体—液体分配係数に対して滑らかに減少した．この元素分別はバッチ溶融を想定したFeNi-FeS共晶による部分溶融モデル計算によって再現することができた．モデル計算の結果，Y-74160では金属・硫化物相の部分溶融が起こり，液相と固相が完全に分離せずに，一部の液相と固相が混ざり合ったまま再び固化したことが示唆された．

CIコンドライトで規格化した希土類元素存在度パターンでは，4つのタイプ7普通コンドライトにてEuの負の異常が確認された．2つのH7コンドライトとA-880933については，斜長石の減少によってこの異常は説明できた．しかし，Y-74160には希土類元素だけでなく，NaやAl（斜長石の主要元素）を含む不適合親石元素が普通コンドライトの平均値[1]と比べて約1.5倍濃縮されていたことから，Euの異常は斜長石の減少だけでは説明できなかった．Ca/Al比に対するSm/Eu比から，4つのタイプ7普通コンドライト，典型的な普通コンドライト[2]，衝突溶融を経験したLLコンドライト[3,4]におけるEu異常の変化を輝石/斜長石比の増減で表すことができた．このことはY-74160における珪酸塩鉱物の選択的増加を示唆する．しかし，このような希土類元素存在度パターンは1つの要因によるものではなく，熱変成作用によるリン酸塩鉱物への希土類元素の濃縮など様々な要因によるものであると考えられる．また，本研究におけるY-74160の定量値は微量元素だけでなく，主要元素においてもそれぞれの先行研究[3, 5]との間にばらつきがあり，高い不均一性をもつ試料であることが示唆される．

[1] Wasson J.T. and Kallemeyn G. W. (1988) *PTRS. L. A* **325**, 535-544.

[2] Kallemeyn G. W. et al. (1989) *GCA* **53**, 2747-2767.

[3] Fukuoka T. and Ikeda K. (1983) *NIPR Antarctic Meteorites VIII.*, 51-52.

[4] Okano O. (1990) *GCA* **54**, 3509-3523.

[5] Takeda H. et al. (1984) *EPSL* **71**, 329-339.

# 目次

1. 序論 .....	1
1-1. 隕石 .....	1
1-1-1. 始原的隕石と分化した隕石 .....	1
1-1-2. 隕石の分類 .....	1
1-1-3. 岩石学的分類 .....	2
1-1-4. 普通コンドライト .....	2
1-1-5. タイプ7 普通コンドライト .....	5
1-1-6. 衝撃変成作用 .....	6
1-1-7. 始原的エコンドライト .....	6
1-2. 元素の分類 .....	7
1-2-1. 地球化学的分類 .....	7
1-2-2. 分配係数による分類 .....	7
1-2-3. 宇宙化学的分類 .....	8
1-3. 希土類元素 .....	8
1-4. 白金族元素 .....	9
1-5. 本研究の目的 .....	9
2. 実験 .....	11
2-1. 本研究の試料 .....	11
2-2. 実験手法 .....	11
2-3. 機器的中性子放射化分析 .....	13
2-3-1. 実験方法 .....	13
2-3-2. Allende 隕石の定量結果 .....	13
2-4. ICP-AES による主要元素, P 及び ICP-MS による希土類元素, Th, U の測定 ..	15
2-4-1. 試料調製 .....	15
2-4-2. ICP-MS による希土類元素, Th, U の定量 .....	16
2-4-3. P の測定 .....	18
2-4-4. 主要元素の測定 .....	23
2-5. NiS fire assay 法を用いた白金族元素の定量 .....	23
2-6. 溶媒抽出と陰イオン交換による化学分離を用いた揮発性元素の定量 .....	24
3. 結果 .....	28
3-1. INAA 結果 .....	28
3-2. ICP-AES による主要元素, P 及び, ICP-MS による希土類元素, Th, U 結果 ...	31
3-2-1. 本研究で粉末化した試料の不均一性 (A-880844) .....	31

3-2-2.	ICP-AES, MS による主要元素・P と希土類元素, Th, U の定量結果.....	31
3-2-3.	INAA 結果との比較.....	32
3-3.	NiS fire assay 法による白金族元素の定量 .....	37
3-3-1.	INAA の Ir 結果の再計算と NiS fire assay による定量値との比較 .....	37
4.	考察 .....	41
4-1.	普通コンドライト中の揮発性元素と操作ブランクの比較.....	41
4-2.	親鉄・親銅元素.....	48
4-2-1.	強親鉄性元素の分別.....	48
4-2-2.	熱変成作用による Se と Zn 存在度の増減 .....	56
4-3.	親石元素 .....	59
4-3-1.	CI コンドライトと Mg で規格化した希土類元素存在度パターン .....	59
4-3-2.	Y-74160 の希土類元素存在度パターン .....	61
4-3-3.	C.I.P.W.ノルムの計算による鉱物比の算出.....	68
5.	結論 .....	70
6.	謝辞 .....	71
7.	参考文献 .....	72

## 1. 序論

### 1-1. 隕石

#### 1-1-1. 始原的隕石と分化した隕石

地球外から地球に飛来する固体物質である「隕石」は始原的な隕石と分化した隕石に大別することができる。多くの始原的な隕石はコンドリュールを含むため、コンドライト質隕石（以下、コンドライトと略称）という。コンドリュールとは、珪酸塩鉱物が宇宙空間で急冷されることで形成された直径が 1-2 mm の球粒である。コンドライトの主な構成物質はコンドリュール、鉄ニッケル合金、難揮発性元素からなる包有物、マトリックス（基質）である。コンドリュールや難揮発性元素からなる含有物の存在や、全岩元素組成が太陽光球の組成とよく一致することなどから、コンドライトは太陽系形成初期に形成された（＝始原的な隕石）と考えられている。またコンドライトは主に珪酸塩鉱物から構成されるため、後述するエコンドライトと合わせて石質隕石ともいう。

これに対して分化した隕石は、小惑星における火成活動によって形成された隕石である。母天体の熔融によって珪酸塩と金属・硫化物の分別が生じたが、その度合が様々だったために多様な分化した隕石が発見されている。分化した隕石のうち、石質隕石をエコンドライトといい、金属・硫化物から主に構成される隕石を鉄隕石という。また、珪酸塩と金属・硫化物を同程度含む石鉄隕石がある。

#### 1-1-2. 隕石の分類

隕石には多くの分類法がある。大きな観点による 2 つの代表的な分類として、隕石を構成する金属鉄と珪酸塩の相対存在度による「石質隕石・石鉄隕石・鉄隕石」という分類と、母天体における火成活動などによる分化の有無による「始原的な隕石・分化した隕石」という分類がある。これらの各グループはそれぞれさらに細かく分類することができる。

コンドライトは化学的分類によって炭素質コンドライト・普通コンドライト・エンスタタイトコンドライトに大別される。炭素質コンドライトはさらに 8 つのグループ (CI, CM, CO, CV, CB, CR, CH, CK) に分けることができる。特に CI (Carbonaceous Ivuna-like) コンドライトは太陽光球に最も近い化学組成を示すため、最も始原的な組成をもつ隕石であるとされている。普通コンドライトは金属相と鉄の存在度によって H (high metal), L (low metal), LL (low metal and low iron) コンドライトの 3 つに分けられる。同様にエンスタタイトコンドライトも EH と EL コンドライトの 2 つのグループがある。また、これら 3 つのコンドライトには分類することができなかったコンドライトとして、K コンドライトと R コンドライトが存在する。

分化した隕石には前述したとおり、エコンドライト・石鉄隕石・鉄隕石があり、同様により細かい分類がある。ほとんどの隕石は小惑星から地球に飛来してきたが、中にはエコンドライトの 1 種である火星隕石や月隕石など、小惑星以外を起源にもつ隕石も存在する。さらに鉱物学的にエコンドライトのような分化したような鉱物組織をもつにも関わらず、コン

ドライトに近い化学組成をもつ隕石が存在するため、このような隕石は「やや始原的」な始原的エコンドライトとして分類されている。図 1.1 はこれらの分類をまとめたものである。

### 1-1-3. 岩石学的分類

コンドライトの分類には化学的分類と岩石学的分類がある。化学的分類とは図 1.1 における分類であり、化学組成（酸素同位体組成、鉄の酸化還元状態、元素組成など）をもとに分類されている。この化学的分類で同じコンドライトグループに属する隕石でも、岩石学・鉱物学的特徴にさらに細かく分類することができる。

Van Schmus and Wood (1967) によって提案された分類はコンドライトを岩石学的にタイプ 1 から 6 に分ける。この分類ではタイプ 3 からタイプ 6 にかけてコンドライトは熱変成作用を受けて、非平衡状態から平衡状態へ進む。対して、タイプ 3 からタイプ 1 にかけては水質変成の度合が増加する。したがって、タイプ 3 が最も二次的な変化を受けていない隕石とされる。表 1.1 にはコンドライトの岩石学的分類の基準を示した。タイプ 3 から 6 の熱変成作用では、珪酸塩鉱物内において元素がより均一になり、長石などの二次的な鉱物の粒径が大きくなる。また、タイプ 3 ではコンドリュールの形状をはっきりと確認できるが、熱変成作用が大きくなるにつれて、コンドリュールが変成してその確認が難しくなる。このような小惑星における熱変成作用は、放射性短寿命核種である  $^{26}\text{Al}$  や  $^{60}\text{Fe}$  などの壊変で生じた熱によって加熱されたとされている。一般に隕石を分類するときは化学的分類と岩石学的分類を組み合わせで行う。例えば、本研究で使用している Allende 隕石は CV3 に分類される。

### 1-1-4. 普通コンドライト

本研究のテーマである普通コンドライト (ordinary chondrite) は地球に落下してくる隕石の中で最も数が多く、落下隕石（地球への落下が目撃され、落下点からすぐに回収された隕石）の約 80% を占める (Scott and Krot, 2005)。

普通コンドライトの特徴として、酸素同位体組成による分類では地球分別直線よりも上にプロットされる。また炭素質コンドライトに比べて初期凝縮物である難揮発性元素からなる包有物 (Ca-Al rich inclusion (CAI), amoeboid olivine aggregates (AOA)) は少ないが、コンドリュールを多くもつ。また、鉄の酸化還元状態 (U-C ダイアグラム) では酸化的な炭素質コンドライトと還元的なエンスタタイトコンドライトの中間的な組成を示す。さらに図 1.1 の通り、普通コンドライトには金属と Fe の含有量によって H, L, LL の 3 つの化学的分類がある。岩石学的分類ではタイプ 3 からタイプ 6 まで幅広い度合の熱変成作用を受けている。特にタイプ 3 の普通コンドライトは非平衡普通コンドライトといい、タイプ 4 から 6 の普通コンドライトを平衡普通コンドライトという。平衡普通コンドライトは、その受けた熱変成作用の影響によって主にカンラン石、輝石（斜方輝石・単斜輝石）、長石（特に斜長石）といった珪酸塩鉱物に加えて、リン酸塩鉱物 (apatite, merrillite)、クロマイト、鉄ニッケル合金 (kamacite, taenite)、硫化物 (troilite) といった鉱物によって構成されている。

## Meteorite classification

Chondrites													Nonchondrites					
Class →	Carbonaceous								Ordinary			Enstatite		Primitive		Differentiated		
Group →	CI	CM	CO	CR	CB	CH	CV	CK	H	L	LL	EH	EL	R	K			
Petr. type →	1	1-2	3-4	1-2	3	3	3-4	3-6	3-6			3-6		3-6	3			
Subgroup →					CB <sub>a</sub> CB <sub>b</sub>		CV <sub>A</sub> CV <sub>B</sub> CV <sub>red</sub>											
Single asteroid?																Acapulcoites		
																Lodranites		
																Winonaites		
Single asteroid?																IAB silicate inclusions		
																IIICD silicate inclusions		
																Achondrites	Stony irons	Irons
																Angrites	Mesosiderites pallasites	IAB*
																Aubrites		IC
																Brachinites		IIAB
																Ureilites		IIC
																<u>HED</u>		IID
Single asteroid?																Howardites		IIE*
																Eucrites		IIAB
(Vesta?)																Diogenites		IIICD*
																<u>Martian (SNC)</u>		IIIE
																Shergottites		IIIF
																Nakhlites		IVA*
Mars																Chassignites		IVB
																Orthopyroxenites		
Moon																Lunar		

\*irons with silicates

図 1.1 隕石の分類 (Krot et al., 2005)



表 1.1 コンドライトの岩石学的分類 (Krot et al., 2005)

Criterion	Petrologic type					
	1	2	3	4	5	6
Homogeneity of olivine and low-Ca pyroxene compositions		————— >5% mean deviations —————		<5%	————— Homogeneous —————	
Structural state of low-Ca pyroxene		————— Predominantly monoclinic —————		>20% monoclinic	<20% monoclinic	Orthorhombic
Feldspar		————— Minor primary grains only —————		Secondary, <2 $\mu\text{m}$ grains	Secondary, 2–50 $\mu\text{m}$ grains	Secondary, >50 $\mu\text{m}$ grains
Chondrule glass		Altered, mostly absent <sup>a</sup>	Clear, isotropic, variable abundance	————— Devitrified, absent —————		
Maximum Ni in metal		<20 wt.%; taenite minor or absent		>20 wt.% Kamacite and taenite in exsolution relationship		
Mean Ni in sulfides		>0.5 wt.%		<0.5 wt.%		
Matrix	All fine-grained, opaque	Mostly fine, opaque	Clastic, minor opaque	————— Transparent, recrystallized coarsening from 4 to 6 —————		
Chondrule–matrix intergration	No chondrules	————— Chondrules very sharply defined —————		Chondrules well defined	Chondrules readily delineated	Chondrules poorly defined
Carbon (wt.%)	3–5	0.8–2.6	—————		<1.5	
Water (wt.%)	18–22	2–16	0.3–3	————— <1.5 —————		

After Van Schmus and Wood (1967), with modifications from Sears and Dodd (1988) and Brearley and Jones (1998).

<sup>a</sup> Chondrule glass is rare in CM2 chondrites, but is preserved in many CR2 chondrites.

#### 1-1-5. タイプ7 普通コンドライト

普通コンドライトは前述したとおり Van Schmus and Wood (1967) によって、岩石学的にタイプ3から6に分類された。しかし1975年、Doddらによってタイプ6 普通コンドライト以上に熱変成を受けたとされる Shaw 隕石(Lコンドライト)が報告された(Dodd et al., 1975)。Shaw 隕石は珪酸塩が再結晶したような鉱物組織を持ち、low-Ca な輝石においてタイプ6 Lコンドライトよりも高いCa濃度を示した。Dodd et al.(1975)では、このShaw 隕石をL7コンドライトであるとして、新たな分類であるタイプ7 普通コンドライトが提唱された。しかしその後、Taylor et al. (1978)でShaw 隕石は隕石中の小胞の存在などいくつかの理由をもとに、衝突溶融(次節参照)による熱変成作用を受けた隕石であると報告された。さらに、TaylorらはShaw 隕石が受けた強い熱変成作用の要因が衝突溶融であることは、Shaw 隕石を岩石学的分類におけるタイプ6の次に当たるタイプ7として扱うには相応しくないと主張した。このような議論があったにも関わらず、Dodd(1981)に記載されているタイプ7 普通コンドライトの分類に基づき、多くの隕石がタイプ7 普通コンドライトとして分類されてきた。現在では、17個のH7コンドライト、22個のLコンドライト、41個のLL7コンドライトが Meteoritical Bulletin Database (2015) に登録されている。

Huss et al. (2005) ではタイプ7コンドライトについて以下のように主張している。まず衝突溶融を受けた普通コンドライトは衝撃変成(1-1-6節参照)の度合として既に分類法が確立されているため、タイプ6の次のタイプ7としては認められない。また、母天体内部においてタイプ6以上に熱変成作用を受けて、部分溶融を経験したとされる隕石は「始原的エコンドライト」として既に分類があると主張している。ただし、Lewis Cliff 88663 (Mittlefehldt and Lindstrom, 2001)はDodd et al. (1975)とDodd(1981)におけるタイプ7 普通コンドライトの分類を満たしつつ、衝撃変成や部分溶融の痕跡がないとして、タイプ7 普通コンドライトとして分類できる可能性があるとしている。

本研究では、Meteoritical Bulletin Database にてタイプ7 普通コンドライトに分類されている4つの隕石試料に対して、その全岩元素組成を求め、強い熱変成による化学組成への影響と各隕石の形成過程の考察を行った。また、本研究におけるタイプ7 普通コンドライトと始原的エコンドライトや衝突溶融を経験したとされるコンドライトの化学組成による比較も行った。

#### 1-1-6. 衝撃変成作用

コンドライトは前述した熱変成作用や水質変成作用とは別に、母天体上での天体衝突による衝撃変成作用の影響を残している。母天体における大きな衝突事象による変成作用であるため、他の変成作用よりも短時間かつ局所的に高温、高圧状態での変成作用となる。衝撃変成作用の程度も他の変成作用と同様に様々であるため、Stöffler et al. (1991) は衝撃変成作用の程度を岩石・鉱物学的に S1 から S6 まで 6 段階に分類した。さらに、S6 を超える衝撃を受けると岩石は溶融し始め、衝突溶融岩や溶融角礫岩を生じる。

衝突溶融 (impact-melt) を経験したとされる普通コンドライトは H, L, LL それぞれの普通コンドライトにおいて報告されており、タイプ 7 普通コンドライトと比べて比較的良好に研究されている。また、化学組成においても様々な分析方法が試みられてきた (例: Yocubal et al., 1997; Nakamura and Okano, 1985; Fukuoka and Ikeda, 1983)。特に、Nakamura and Okano (1985) や Okano et al. (1990) では Rb-Sr 年代測定を用いて、具体的な天体衝突が起きた年代が報告されている。

タイプ 7 普通コンドライト (Dodd, 1981) と衝突溶融を経験した普通コンドライト (Stöffler et al., 1991) はそれぞれ明確な分類法が記されているが、2 種類の隕石の違いに対する明確な区別はない。そのため前述のとおり、Shaw 隕石をはじめ、多くの隕石に対して分類が混同されている。

#### 1-1-7. 始原的エコンドライト

図 1.1 における隕石の分類のうち、Acapulcoites, Lodranites, Winonaites はすべて石質隕石であり、エコンドライトのような鉱物組織をもつにも関わらず、コンドライトに近い全岩化学組成をもつ。これらの隕石はコンドライトよりも高い熱変成作用を受けたが、エコンドライトよりは低い温度での変成作用によって形成されたと考えられ、始原的エコンドライトと名付けられた。

Acapulcoite と lodranite は酸素同位体組成や鉱物組成から、同一の母天体起源であると考えられている。一般的に lodranite は acapulcoite よりも鉱物の粒径が比較的大きく、部分溶融によって斜長石や硫化物を失っていることが多い。これに対して acapulcoite は珪酸塩における溶融はほとんど確認されず、金属相において FeNi-FeS 共晶を経験したような鉱物組織をもつ。そのため、lodranite は acapulcoite によりもより高い温度 (母天体内部) の部分溶融を経験したと考えられている。全岩化学組成においても、2 種類の隕石の違いは見られる (Mittlefehldt et al., 1996)。Acapulcoite はコンドライトに近い親石元素比をもつが、親鉄・親銅元素には分別が確認されている。対して、lodranite は親石元素においても、不適合元素がより低くなるような元素分別が起きた。

本研究では、化学組成の観点において、よりコンドライトに近い組成をもつ acapulcoite とタイプ 7 普通コンドライトの比較を行った。

## 1-2. 元素の分類

岩石（隕石）における元素の挙動を理解する際に、周期表によるアルカリ金属元素やハロゲン元素といった化学的な分類だけでなく、他の見方による分類も利用する。本節ではそれぞれの見方による分類をまとめた。

### 1-2-1. 地球化学的分類

地球はその形成初期に珪酸塩と金属相の分離によって、中心に金属からなる核ができ、周りを珪酸塩が取り囲む構造ができたとされる。その後、珪酸塩も下部マントル、上部マントル、地殻に分化した。このような分化は火成作用によるものである。このような地球の大規模な分化活動に伴う元素の挙動を根拠とする分類を地球化学的分類という。分化の際に珪酸塩に集まりやすい元素を親石元素（*lithophile element*）といい、金属相（地球の場合は核）に集まりやすい元素を親鉄元素（*siderophile element*）という。また、硫化物相に集まりやすい元素は親銅元素（*chalcophile element*）という。固体ではなく、大気集まる親気元素（*atmophile element*）もある。

普通コンドライトは、鉄・マグネシウム珪酸塩を主とする珪酸塩相、鉄・ニッケル合金の金属相、主に鉄硫化物（トロイライト）からなる硫化物相の3つの主要岩石相で構成されているため、このような地球化学的分類は概ね隕石においても当てはまる。ただし、各元素は必ずしも1つのグループのみに分類されず、いくつかのグループにまたがることもある。特に普通コンドライトにおいて、金属相と硫化物相は隣接して存在することが多く、親鉄元素と親銅元素を明確に区別することは困難である。また、地球の岩石と隕石ではその形成環境が大きく異なるため、必ずしも地球上と同じ挙動を示すとは限らない。

それぞれの元素における親石元素、親鉄・親銅元素、親気元素の大まかな分類を図 1.2 に記した。

### 1-2-2. 分配係数による分類

火成作用によって岩石が部分熔融してマグマが形成されたり、マグマから結晶が取り去られてマグマが分化したりする場合、鉱物（結晶）とメルトの間で元素の分配が起こる。この時、鉱物の結晶に入らずメルト中に濃縮する元素は、鉱物の陽イオンサイトの大きさに合わない元素という意味で、不適合元素と呼ばれる。一般に、イオン半径が結晶中のサイトより著しく大きかったり、価数が異なったりする微量元素が不適合元素となる。例えば親石元素のうちイオン半径が大きい元素は K, Rb, Cs, Sr, Ba, 希土類元素, Th, U などの元素があり、多くの陽イオンサイトと価数が異なるイオン価が大きい元素として Zr, Nb, Hf, Ta などの元素がある。一方、これとは反対に、鉱物の結晶構造に入りやすい元素は適合元素という。

### 1-2-3. 宇宙化学的分類

原始太陽系星雲において、すべての星間塵は一度ガス化され、その後の冷却によって再び固化したと考えられている。このときの固化は凝縮と呼ばれ、各化学種が凝縮する温度は気相—固相の平衡過程を想定した計算によって求められている。それぞれの元素は、冷却が進むにつれ凝縮する化学種が変化する。そのため、各元素が凝縮する割合は温度に対して連続的に変化する。そこで、一般的に元素の凝縮温度として、各元素が 50%凝縮する温度を用いる。この凝縮温度は計算に用いた熱力学データの違いによってある程度の差が生じるが、大きくは変化しない。図 1.2 には Lodders (2003) による各元素の凝縮温度を記した。

このような凝縮過程において、どの段階で固相に凝縮するかということに注目して元素を分類することができる。このような分類を宇宙化学的分類という。凝縮初期のまだ温度の高い段階で凝縮する元素（凝縮温度が比較的高い元素）を難揮発性元素（refractory element）といい、凝縮温度が下がるに連れて中揮発性元素（moderately volatile element）、揮発性元素（volatile element）に分類されている。ただし、地球化学的分類と同様、これらのグループ間には明確な温度区分は存在せず、同じ元素でもいくつかのグループに属することがある。

本研究では Br, I, Hg といったより凝縮温度が非常に低い元素の定量を行っていないため、図 1.2 では Zn, Se, Cd, In, Pb, Bi などの元素は中揮発性元素として分類されているが、これらの元素も揮発性元素として扱う。

### 1-3. 希土類元素

原子番号 57 の La から 71 の Lu までのランタノイドに加えて、原子番号 21 の Sc と 39 の Y を加えた計 17 種類の元素を希土類元素（Rare Earth Element: REE）と呼ぶ。この中で原子番号 61 の Pm は安定同位体を持たない。地球・宇宙化学分野ではランタノイド元素のみを希土類元素と呼ぶことが多いため、本論文でも同様の意味で使用する。

中性状態のランタノイド元素は Ce から Lu にかけて 4f 軌道に電子が充填していく。4f 電子は最外殻の電子ではないため、元素の原子価に対して、原則的にほとんど影響を及ぼさない。したがって希土類元素の原子価はすべて 3 価である。この特徴から La から Lu にかけて原子核の正電荷が増加することで、原子半径やイオン半径が徐々に減少していくランタノイド収縮が生じる。

1-2-2 節で述べたように、岩石中の微量元素の挙動はイオンの価数と半径に依存する。そのため、化学的性質が類似しておりイオン半径が連続的に変化するランタノイド元素は岩石が経験した熱変成・火成作用を探る上で重要な指標となる。太陽系におけるランタノイド元素の存在度はオッドー・ハーキンスの法則で知られているように、ジグザグなパターンを示す。しかし、太陽系の元素組成に最も近い組成をもつ CI コンドライトの存在度で規格化することで、希土類元素存在度は滑らかなパターンとなる。しかし、自然界の酸化還元状態の範囲でも Ce の 4 価、Eu の 2 価のような異常原子価はよく見られる（一部の隕石が形成された非常に還元的な条件下では Yb の 2 価も存在する）。そのため  $Ce^{4+}$  や  $Eu^{2+}$  のような異

常原子価イオンは他のランタノイド元素とは異なる挙動を示すことが多く、正や負の異常をもつ希土類元素存在度パターンを発生させる。

#### 1-4. 白金族元素

白金族元素とは、Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt を総称した元素グループである。白金族元素はすべて難揮発性元素であり、強い親鉄性をもつ。初期太陽系における微惑星や原始惑星において、Fe・Ni を主成分とする金属核が珪酸塩から分離して金属核を形成した際に、白金族元素は金属相に取り込まれたと考えられている。また、核に白金族元素が濃縮された結果、地球の地殻部分の濃度はコンドライトに比べて低くなる。コンドライトではこのような元素分別は起きていないため、通常は地球の岩石よりも高い濃度で存在している。

典型的な普通コンドライトは H, L, LL コンドライトの金属量の違いに応じて、白金族元素の含有量は異なるが、すべて CI コンドライトに対してフラットな白金族元素存在度パターンを示す。これはコンドライトを形成した凝縮過程や、その後の熱変成による白金族元素間における分別がなかったことを意味する。

#### 1-5. 本研究の目的

初期太陽系に存在していた微惑星がどのような分化の過程を経て、地球のような惑星を形成したかは、地球・宇宙化学において最も重要な問題の 1 つである。地球上の岩石や分化した隕石（エコンドライトや鉄隕石）はこの問題に対する手がかりとなるが、その前駆物質であるべきコンドライト母天体だった時の証拠は既に失われているため、分化の初期段階に関する情報は得ることができない。この点において、タイプ 7 コンドライトや始原的エコンドライトはコンドライトとエコンドライトの中間に位置し、惑星分化の最初期段階を解明する手がかりとなる。しかし、始原的エコンドライトの前駆物質については様々な議論があるが、未だ確定されていないため、強い熱変成作用の前後における比較が困難である。これに対して、タイプ 7 普通コンドライトは前駆物質が普通コンドライトであることが明らかであり、強い熱変成作用による変化・影響をより容易に理解することができる。この点において、タイプ 7 普通コンドライトの研究は非常に重要である。しかし先行研究において、タイプ 7 普通コンドライトが経験した強い熱変成作用の熱源が母天体上での衝突溶融によるものなのか、タイプ 3 から 6 の普通コンドライトと同様に母天体内部における熱変成作用によるものなのかは明確になっていない。そこで、本研究ではタイプ 7 普通コンドライトの元素組成を求め、その形成過程を明らかにすることを目的とした。特に、希土類元素や白金族元素などの微量元素を高確度・高精度で測定し、各隕石の形成過程を議論した。

H																		He								
Li 1142	Be 1452											B 908	C 48	N 123	O 180	F 734	Ne 9									
Na 958	Mg 1336											Al 1653	Si 1310	P 1229	S 664	Cl 948	Ar 47									
K 1006	Ca 1517	Sc 1659	Ti 1582	V 1429	Cr 1296	Mn 1158	Fe 1334	Co 1352	Ni 1353	Cu 1037	Zn 726	Ga 968	Ge 883	As 1065	Se 697	Br 546	Kr 52									
Rb 800	Sr 1464	Y 1659	Zr 1741	Nb 1559		Mo 1590	Ru 1551	Rh 1392	Pd 1324	Ag 996	Cd 652	In 536	Sn 704	Sb 979	Te 709	I 535	Xe 68									
Cs 799	Ba 1455	La 1578	Hf 1684	Ta 1573	W 1789	Re 1821	Os 1812	Ir 1603	Pt 1408	Au 1060	Hg 252	Tl 532	Pb 727	Bi 746												
Ce 1478		Pr 1582	Nd 1602	Sm 1590														Eu 1356	Gd 1659	Tb 1659	Dy 1659	Ho 1659	Er 1659	Tm 1659	Yb 1487	Lu 1659
Th 1659			U 1610																							
																		Moderately								

	Refractory	Moderately volatile	Volatile	Atmophile
Lithophile				
Siderophile/ chalcophile				

図 1.2 元素の分類 (Davis, 2006).  
各元素の数値は凝縮温度 (Lodders, 2003) を示す.

## 2. 実験

### 2-1. 本研究の試料

本研究では2つの H7 コンドライト (Yamato-790960.65, Asuka-880844.55) と 2つの LL7 コンドライト (Yamato-74160.87, Asuka-880933.63) を使用した. いずれの試料も国立極地研究所から貸与されたものである.

本研究で使用した 4 つの隕石は既に鉱物学的に研究されている (Kimura et al., 2014). また, Y-74160 については化学組成についても先行研究がある (Fukuoka and Ikeda, 1983; Takeda et al., 1984; Friedrich et al., 2014). これらの先行研究の結果, A-880844 と A-880933 は鉱物学的にタイプ 7 普通コンドライトではなく角礫化した普通コンドライト (genomict breccia ; それぞれ H5-6, LL4-6) として再分類されている. また Y-74160 は非常に強い熱変成を衝突溶融のような短い期間での加熱によって経験したと結論付けられた (Takeda et al., 1984).

4 つの隕石試料の断片 (約 170~320 mg) をメノウ乳鉢で粉末状にし, 分析に用いた. それぞれの試料の質量について, 表 2.1 に記載した.

表 2.1 本研究で用いたタイプ 7 普通コンドライト

Meteorite	Position	Class <sup>a</sup>	Initial mass [g]	For INAA [g]	For ICP-AES&ICP-MS [g] <sup>b</sup>		
Y-790960	65	H7	0.271	0.04009	0.01538	-	-
A-880844	55	H7	0.316	0.04097	0.01546	0.01589	0.01563
Y-74160	87	LL7	0.174	0.03938	0.01561	-	-
A-880933	63	LL7	0.277	0.04031	0.01528	-	-

<sup>a</sup> 各隕石の分類は Meteoritical Bulletin Database に基づく.

<sup>b</sup> A-880844 に限り, 粉末化した試料の均一性を確認するため, 個々に 3 回分析を行った.

### 2-2. 実験手法

本研究では以下の 3 つの分析手法を用いて, 各元素を定量した.

- (a) 機器的中性子放射化分析法  
(Instrumental neutron activation analysis; INAA)
- (b) 誘導結合プラズマ発光分光分析法  
(Inductively coupled plasma atomic emission spectrometry; ICP-AES)
- (c) 誘導結合プラズマ質量分析法  
(Inductively coupled plasma mass spectrometry; ICP-MS)

白金族元素の測定では INAA と同一の試料を使用し, NiS fire assay による前濃縮を行った. 揮発性元素の測定では溶媒抽出と陰イオン交換による元素分離を行い, ICP-MS で測定した. ただし, 後述するようにタイプ 7 普通コンドライトでは揮発性元素の定量は行わなかった. 本研究での実験スキームを図 2.1 に示した.



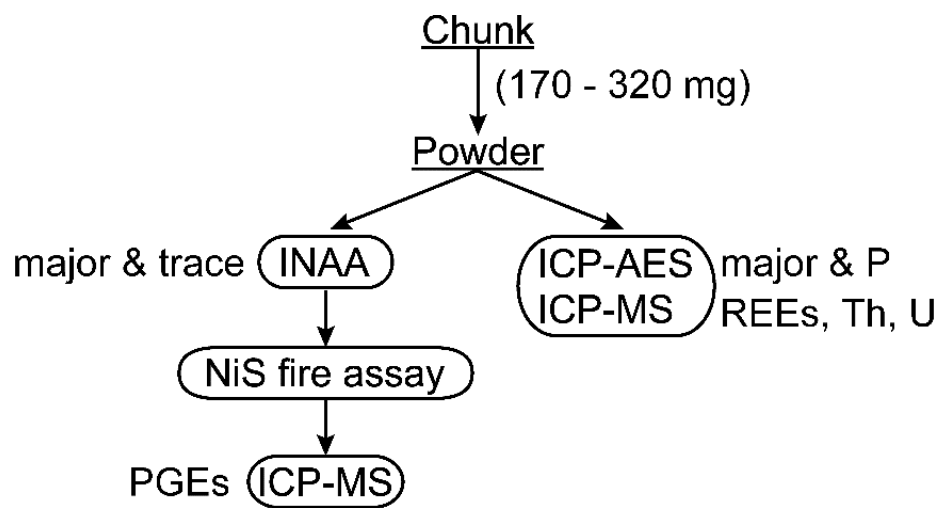


図 2.1 本研究における分析スキーム

## 2-3. 機器的中性子放射化分析

### 2-3-1. 実験方法

機器的中性子放射化分析の実験は Shirai et al. (2014) に記載されている手順に従って行った。

約 40 mg の試料（表 2.1）について、京都大学原子炉にて異なる 2 つの時間（短時間：10 秒，長時間：4 時間）で中性子照射を行った。また長時間照射した試料については、各元素の半減期に合わせて複数回測定を行った。それぞれの照射時間，冷却時間，測定時間を表 2.2 に示した。

定量のための比較標準試料として岩石標準試料の JB-1（産業技術総合研究所）を用いた。また，実験の妥当性を評価するため Allende 隕石（Smithsonian, position 22, split 6）も同時に分析した。ただし，Ni, Se, Au, Ir の 4 元素に関しては JB-1 中の含有量が低いため，Allende 隕石を比較標準試料として用いた。さらに短時間照射では（n,p）反応のような妨害反応を補正するため，Si, Al, MgO も合わせて照射を行った。

表 2.2 INAA における照射時間と測定条件

		Irradiation time	Decay time	Counting time
Short irradiation		10 [s]	5-7 [min]	300 [s]
	1st		2 - 4 [days]	~ 2 [h]
Long irradiation	2nd	4 [h]	7 -8 [days]	~ 3 [h]
	3rd		60 - 70 [days]	~ 24 [h]

### 2-3-2. Allende 隕石の定量結果

Allende 隕石の定量結果と文献値を表 2.3 に示した。定量したほとんどすべての元素の定量値は文献値と 10%以内で一致した。このことから，本実験では未知試料の分析をするための確度が十分高いと判断した。La については約 12%高い値を示したが，Wasson et al. (2013) とは誤差を含めて一致した。Ti は文献値よりも約 15%低い結果だったが，計数誤差が非常に大きく（約 25%），誤差を含めると文献値と一致した。

表 2.3 INAA により求めた Allende 隕石の主要・微量元素結果

		Allende 22-6		literature <sup>a</sup>	
Na	[%]	0.346	± 0.001	0.329	± 0.004
Mg	[%]	14.8	± 0.3	14.8	± 0.2
Al	[%]	1.65	± 0.01	1.76	± 0.02
K	[ppm]	268	± 24	295	± 9
Ca	[%]	2.00	± 0.18	1.86	± 0.05
Sc	[ppm]	11.1	± 0.02	11.3	± 0.1
Ti <sup>b</sup>	[%]	0.0761	± 0.0187	0.090	± 0.012
V	[ppm]	94.2	± 3.0	98.6	± 1.5
Cr	[ppm]	3573	± 8	3639	± 28
Mn	[%]	0.154	± 0.005	0.145	± 0.003
Fe	[%]	24.4	± 0.1	23.7	± 0.2
Co	[ppm]	693	± 2	662	± 7
Zn	[ppm]	116	± 22	117	± 4
As	[ppm]	1.59	± 0.28	1.57	± 0.04
La	[ppm]	0.556	± 0.027	0.495	± 0.006
Sm	[ppm]	0.306	± 0.004	0.302	± 0.006
Eu	[ppm]	0.105	± 0.012	0.114	± 0.003
Yb	[ppm]	0.327	± 0.037	0.326	± 0.010

誤差は  $\gamma$  線測定における計数誤差( $1\sigma$ )を示す.

<sup>a</sup> 文献値は Ti を除き Kallemeyn and Wasson (1981), Kallemeyn et al. (1989) の平均値である.

誤差は標準偏差 ( $1\sigma$  for  $n=17$ ) を示す.

<sup>b</sup> Ti の文献値は Jarosewich et al. (1987) の平均値である.

## 2-4. ICP-AES による主要元素, P 及び ICP-MS による希土類元素, Th, U の測定

本実験では酸分解によって試料を溶液化した後に, 同一の試料溶液を母液として主要元素 (Mg, Al, Ca, Ti, Mn, Fe) の測定, P の測定, 希土類元素と Th, U の測定をそれぞれ行った. 本節ではそれぞれの実験方法と, 実験結果の確度・精度を評価するために測定した標準試料の結果を述べる.

### 2-4-1. 試料調製

ICP-AES や ICP-MS で分析を行うために, 均一に粉末化された岩石試料を混酸によって酸分解し, 溶液化した. 酸分解を行う前に  $^{149}\text{Sm}$  濃縮同位体を加え, 同位体希釈法によって Sm を定量した. さらに, Sm を内標準検量線法によっても定量することで, 酸分解操作による Sm の収率を算出することができる. Sm 以外の希土類元素, Th, U も Sm と同様の割合で回収できていると仮定し, 収率補正を行った. Sm の収率はすべての実験において, 90%以上であった. 図 2.2 に酸分解操作の詳細な手順を示した. ただし 2-4-2-1 節で述べる岩石標準試料の測定では図 2.3, 図 2.4 の手順で行った. 各操作における酸 (フッ酸, 硝酸, 過塩素酸, 塩酸) はすべて多摩化学工業の TAMAPURE-AA-100 grade を使用した.

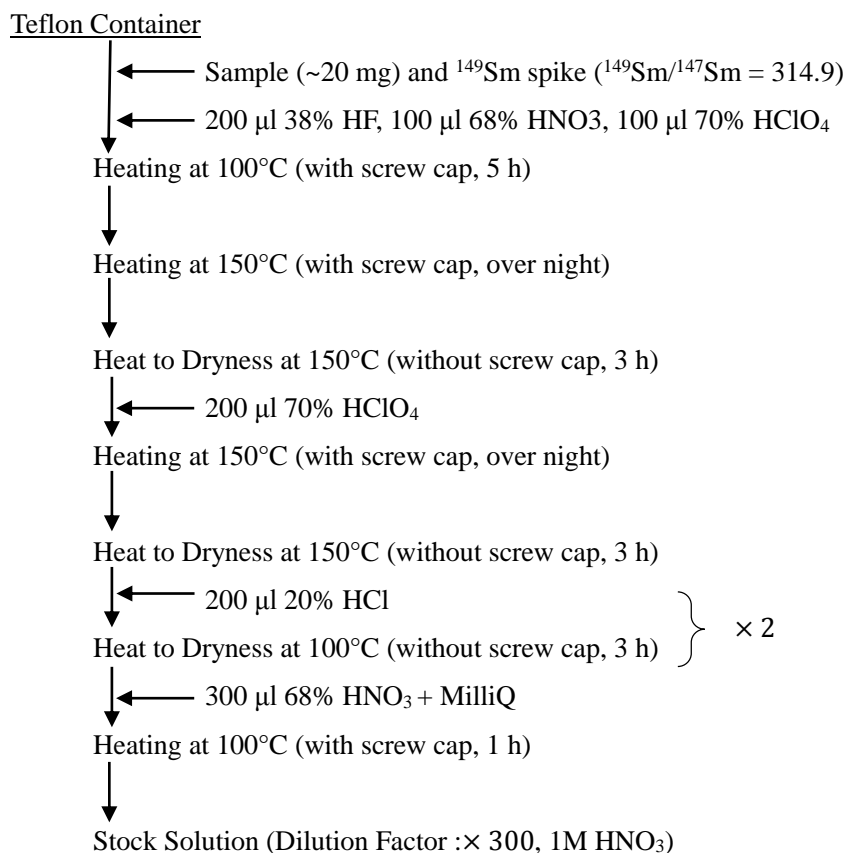


図 2.2 ICP-AES と ICP-MS の実験における試料の酸分解手順

## 2-4-2. ICP-MS による希土類元素, Th, U の定量

岩石試料中の希土類元素, Th, U を ICP-MS を用いて測定した. 詳細な実験・測定方法は Khan et al. (2015a), Shinotsuka and Ebihara (1997) に記載されている通りである. すべての実験において  $^{149}\text{Sm}$  濃縮同位体を加え, 同位体希釈法で Sm を定量した. また In, Tl, Bi を用いて内標準補正を行い, Sm 以外の元素は希土類元素, Th, U を混合した標準溶液 (SPEX Plasma Standards, USA) を使用して検量線法によって定量した.

本研究では, 測定の確度・精度を評価するために産業技術総合研究所より発行されている岩石標準試料である JB-2 と JB-3, アメリカ地質調査所より発行されている BHVO-2 の測定を行った. そして隕石への適用として, 複数の Allende 隕石粉末の分析を行った後, タイプ 7 普通コンドライトの分析を行った. タイプ 7 普通コンドライトの実験操作はすべて Allende 隕石の分析 (2-4-2-2 節) と同様に行った.

### 2-4-2-1. 地球岩石標準試料の希土類元素, Th, U

本実験では玄武岩である JB-2, JB-3 と BHVO-2 を使用した. それぞれ 20 mg の試料を 2 つずつ調製し, 個々に分析を行った. また, 本実験に関してのみ, 電子レンジを用いた酸分解を図 2.3 の手順で行った. しかし, この手順だけでは完全に試料を溶かすことができなかったため, 続けて図 2.4 の手順を行ったが, それでもテフロン分解容器内に白色の沈殿物が残り, 岩石試料は完全に分解されなかった. そのため, 保存溶液の上澄みだけを使用した.

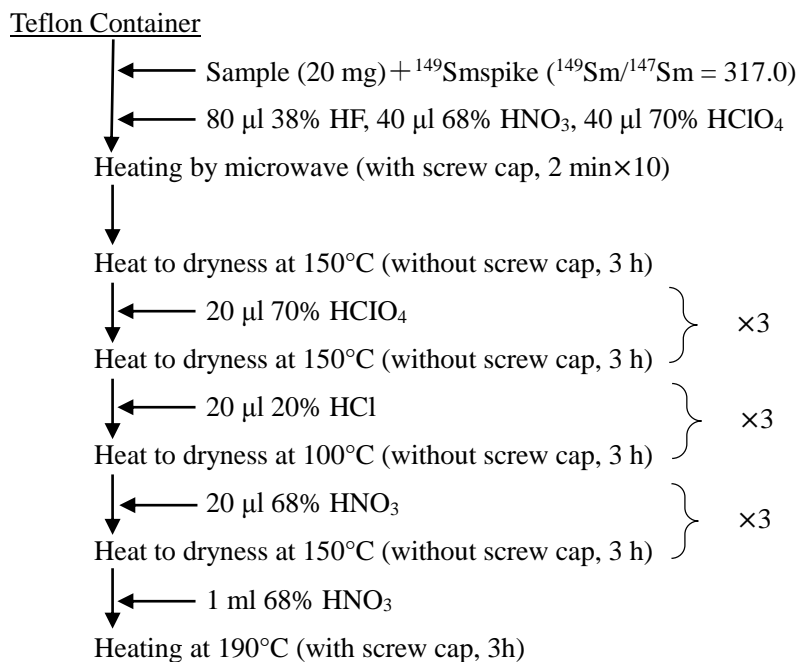


図 2.3 電子レンジ加熱による酸分解手順－1

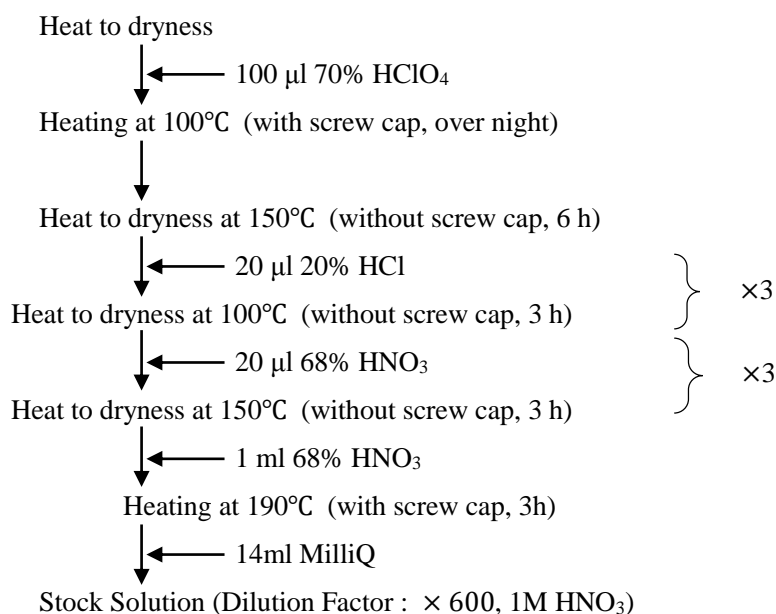


図 2.4 電子レンジ加熱による酸分解手順－2

保存溶液を 10 倍希釈し 6000 倍希釈液とした．それぞれ内標準元素を試料内濃度で 7 ppb 程度になるように加え，測定溶液とした．

本実験に限り，測定には Plasma Quad 3 (Fisons Instruments, UK) を使用した．また，Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb 標準溶液の測定も同時に行い，酸化物によるスペクトル干渉を補正した．

岩石標準試料中の希土類元素，Th, U の定量結果を表 2.4，文献値で規格化した結果を図 2.5 に示した．すべての元素において同一試料間の定量値の差は 1.5%以下であった（ただし JB-3 の Th は 1.7%）．本実験の結果はすべて文献値の 10%以内で一致した．JB-2 と JB-3 における軽希土類元素は系統的に文献値よりも高い結果となったが，Shinotsuka et al. (1996) も同様に推移している．この結果から，酸分解中に溶けきらなかった白色沈殿物は希土類元素，Th, U の濃度には影響しなかったことがわかった．

#### 2-4-2-2. Allende 隕石中の希土類元素，Th, U

コンドライト試料に対する本実験の確度・精度を評価するため，Allende 隕石（CV3 コンドライト）を分析した．Allende 隕石は 1969 年にメキシコに落下した隕石であり，大量の試料が回収されたために，多くの研究者によって分析されている隕石である．

本実験ではスミソニアン学会によって調製された粉末試料（Split22, Position6）と，当研究室にて粉末化された Allende 隕石試料 TMU-1, TMU-2 を使用した．酸分解は図 2.2 の手順で行い，完全に分解することができた．保存溶液を希釈し，1000 倍希釈溶液に内標準元素を加え，測定溶液とした．保存溶液は主要元素や P の測定にも使用した．

測定には iCAP Qc (Thermo Fisher Scientific, Germany) を使用し、妨害補正用の溶液も同時に測定した。Allende 隕石中の希土類元素, Th, U 濃度の結果と様々な分析法による文献値を表 2.5 に示した。3つの TMU-2 結果のうち、2つ(主要元素が測定されているもの)はタイプ7 普通コンドライトの測定時に実験結果の妥当性を評価するために、タイプ7 普通コンドライトと同時に実験を行ったものである。図 2.6 では CI コンドライトで規格化した希土類元素, Th, U 存在度パターンを記した。

本実験で測定した3つの Allende 隕石のうち、TMU-1 は他の2つや文献値とは異なる希土類元素存在度パターンを示した(図 2.6 (a))。他の試料に比べて、Tm の正の異常が小さく、Th/U も CI コンドライトにより近い値( $\approx 1$ )だった。Allende 隕石の特徴的な全岩希土類元素存在度パターンは、グループ2の CAI がもつ特徴的なパターンに起因するものだと考えられている(Shinotsuka et al., 1995 など)。このことから、他の Allende 隕石と異なる希土類元素パターンを示した理由として、CAI の不均一性が挙げられる。TMU-1 に含まれるグループ2の CAI が他の Allende 試料より少ないとすると図 2.6 (a) の希土類元素存在度パターンを説明することができる。しかし、より明確にこのような不均一性を示すためには主要元素などの測定が必要となる。

Smithsoniain 22-6 や TMU-2 は Allende 隕石に特徴的な希土類元素存在度パターンを示した(図 2.6 (a), (b))。各元素における4つ(Smithsoniain 22-6 : 1つ, TMU-2 : 3つ)の測定結果の相対標準偏差は5%以下であった。ただし、U は6.7%であった。図 2.6 (c) では TMU-1 を除いた4つの Allende 隕石の平均値とその標準偏差( $1\sigma$ )と文献値との比較を行った。図 2.6 (c) より、今回測定した元素は本実験の平均値は文献値の範囲内で一致した。

### 2-4-3. P の測定

隕石試料中の P を ICP-AES を用いて測定を行った。ICP-AES は SPS7800 (SSInanotechnology model, Japan) を使用した。詳細な実験・測定方法は Asoh and Ebihara (2013) に記載されている通りである。

図 2.2 の手順で調製した隕石試料の保存溶液を希釈し、600 倍希釈溶液とした。また Be を用いて内標準補正を行った。さらに検量線を作成するための標準溶液に対してマトリックスマッチングを行い、非スペクトル干渉を補正した。

確度・精度の評価のために分析した Allende 隕石の定量結果を表 2.5 に示した(希土類元素, Th, U の測定と同一の保存溶液を使用しているため、並列して結果を示している)。5つの Allende 隕石の相対標準偏差は2.8%であった。Wolf and Palme (2001) では蛍光 X 線分析(XRF)を用いて、標準添加法によって Allende 隕石中の P を定量している。そのため、非常に精度が高い結果が報告されている。本実験の P の定量結果は Wolf and Palme (2001) に対して8%以内で一致した。

表 2.4 ICP-MS による岩石標準試料の分析結果 (in ppm)

[ppm]	JB-2		JB-2		lit. <sup>a</sup>	JB-3		JB-3		lit. <sup>a</sup>	BHVO-2		BHVO-2		lit. <sup>b</sup>
La	2.33 ±	0.02	2.32 ±	0.02	2.14	8.72 ±	0.06	8.82 ±	0.06	8.12	15.8 ±	0.1	15.7 ±	0.1	15.2
Ce	6.69 ±	0.05	6.65 ±	0.03	6.39	21.7 ±	0.1	21.9 ±	0.1	20.9	38.2 ±	0.2	37.9 ±	0.3	37.5
Pr	1.16 ±	0.01	1.15 ±	0.01	1.10	3.28 ±	0.02	3.32 ±	0.02	3.14	5.45 ±	0.03	5.42 ±	0.03	5.31
Nd	6.24 ±	0.06	6.19 ±	0.07	6.32	15.5 ±	0.1	15.7 ±	0.1	15.9	24.4 ±	0.2	24.3 ±	0.2	24.5
Sm	2.25 ±	0.04	2.23 ±	0.03	2.19	4.17 ±	0.06	4.23 ±	0.05	4.17	6.05 ±	0.07	6.01 ±	0.06	6.07
Eu	0.832 ±	0.009	0.825 ±	0.011	0.818	1.32 ±	0.01	1.33 ±	0.01	1.31	2.08 ±	0.02	2.08 ±	0.02	2.07
Gd	3.18 ±	0.04	3.16 ±	0.04	3.20	4.64 ±	0.06	4.68 ±	0.06	4.77	6.34 ±	0.08	6.33 ±	0.08	6.24
Tb	0.572 ±	0.006	0.567 ±	0.007	0.579	0.723 ±	0.009	0.731 ±	0.009	0.741	0.928 ±	0.010	0.928 ±	0.009	0.94
Dy	3.80 ±	0.03	3.76 ±	0.03	4.01	4.38 ±	0.04	4.41 ±	0.04	4.66	5.16 ±	0.04	5.12 ±	0.04	5.31
Ho	0.857 ±	0.007	0.847 ±	0.005	0.868	0.930 ±	0.009	0.933 ±	0.009	0.949	0.985 ±	0.006	0.983 ±	0.008	0.99
Er	2.50 ±	0.03	2.48 ±	0.03	2.58	2.59 ±	0.03	2.60 ±	0.03	2.69	2.46 ±	0.03	2.46 ±	0.03	2.54
Tm	0.382 ±	0.005	0.379 ±	0.006	0.376	0.386 ±	0.005	0.387 ±	0.005	0.380	0.337 ±	0.004	0.336 ±	0.005	0.35
Yb	2.45 ±	0.03	2.43 ±	0.03	2.49	2.42 ±	0.02	2.41 ±	0.03	2.50	1.94 ±	0.03	1.93 ±	0.02	2.00
Lu	0.380 ±	0.005	0.379 ±	0.006	0.386	0.367 ±	0.005	0.370 ±	0.005	0.377	0.275 ±	0.004	0.276 ±	0.006	0.27
Th	0.253 ±	0.005	0.251 ±	0.005	0.261	1.26 ±	0.01	1.28 ±	0.02	1.30	1.20 ±	0.01	1.20 ±	0.01	1.21
U	0.152 ±	0.004	0.150 ±	0.004	0.156	0.471 ±	0.007	0.473 ±	0.009	0.480	0.414 ±	0.008	0.418 ±	0.006	0.41

誤差は装置内での繰り返し測定誤差(1 $\sigma$ )を示す.

<sup>a</sup> Makishima and Nakamura (2006)

<sup>b</sup> Barrat et al. (2007) and Bayon et al. (2011)



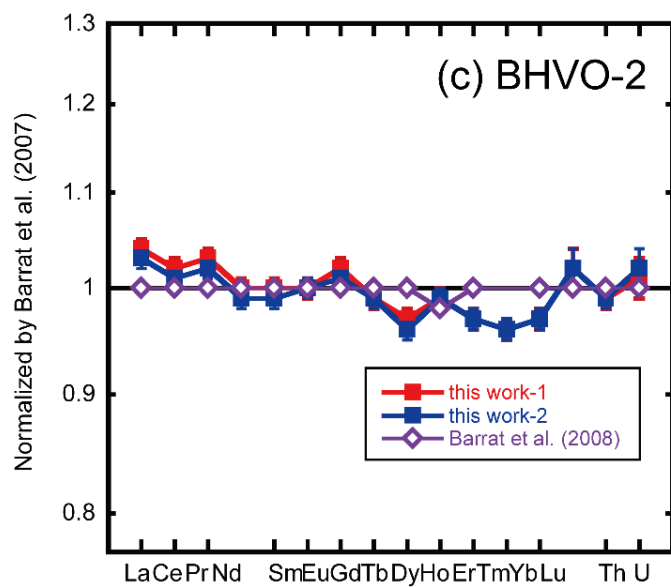
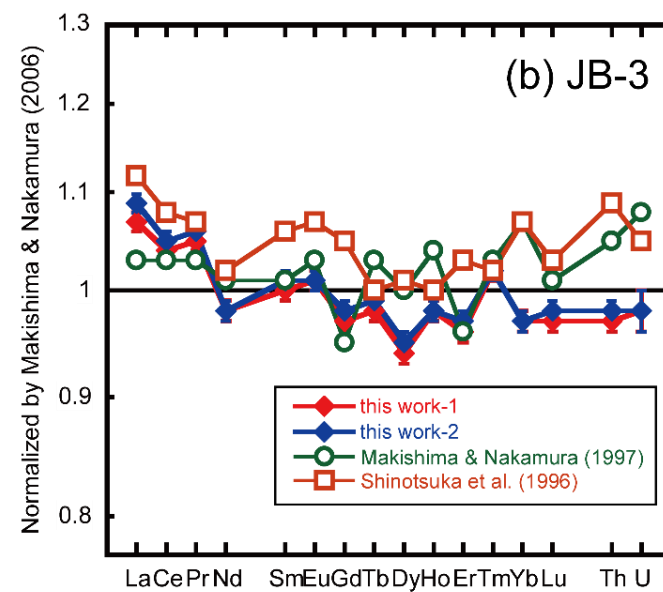
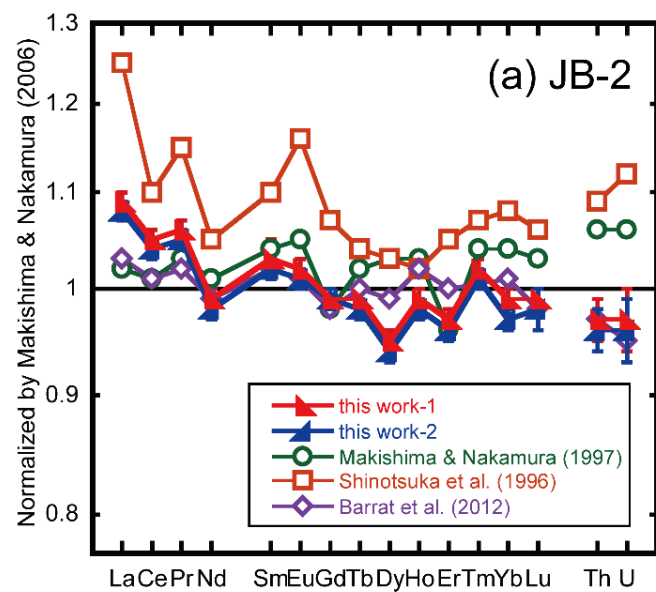


図 2.5 文献値で規格化した岩石標準試料結果

- (a) Makishima and Nakamura (2006)で規格化した JB-2 の希土類元素, Th, U 存在度
- (b) Makishima and Nakamura (2006)で規格化した JB-3 の希土類元素, Th, U 存在度
- (c) Barrat et al. (2007)で規格化した BHVO-2 の希土類元素, Th, U 存在度

表 2.5 ICP-AES と ICP-MS によって求められた Allende 隕石の主要・微量元素濃度 (with 1 $\sigma$  uncertainty)

		Smithsonian		TMU-1 <sup>b</sup>		TMU-2 <sup>b</sup>		TMU-2 <sup>b</sup>		TMU-2 <sup>b</sup>		TIMS <sup>c</sup>		ICP-MS <sup>d</sup>		ICP- AES,MS <sup>e</sup>		ICP-MS <sup>f</sup>		ICP-MS <sup>g</sup>		ICP- AES,MS <sup>h</sup>		XRF <sup>i</sup>		INAA <sup>j</sup>		Compiled <sup>k</sup>	
unit		22-6 <sup>a</sup>																											
Mg	[%]							16.0	±	0.2	14.9	±	0.3						16.1		14.5		14.81		14.9		14.8		
Al	[%]							1.65	±	0.01	1.80	±	0.02						1.8		1.86		1.721		1.77		1.73		
Ca	[%]							1.96	±	0.02	1.87	±	0.03						2.02		1.87		1.87		1.85		1.85		
Ti	[%]							0.089	±	0.002	0.093	±	0.001								0.078		0.0893				0.090		
Mn	[%]							0.138	±	0.001	0.144	±	0.002						0.151		0.14		0.146		0.145		0.14		
Fe	[%]							23.5	±	0.4	23.6	±	0.5						26.3		23.4		23.56		23.7		23.9		
P	[ppm]	970	± 15	998	± 17	1047	± 35	985	± 27	1002	± 24					1065		1163			1173		1052				1047		
La	[ppb]	486	± 4	511	± 5	498	± 7	503	± 4	529	± 7	507	503	525	534	547.7	516							598	520				
Ce	[ppb]	1233	± 39	1271	± 9	1259	± 13	1279	± 8	1312	± 13	1325	1260	1328	1320	1374	1290								1330				
Pr	[ppb]	187	± 3	192	± 2	194	± 3	198	± 2	202	± 2		197	202	206	212.2	201								210				
Nd	[ppb]	963	± 14	963	± 9	996	± 13	1014	± 13	1029	± 13	1004	997	1028	1060	1087	1020								990				
Sm	[ppb]	315	± 6	306	± 5	328	± 6	328	± 5	328	± 5	330	318	335	338	345.6	329						304	330					
Eu	[ppb]	106	± 2	108	± 1	108	± 1	110	± 2	113	± 2	113	108	116	111	118.3	114						114	120					
Gd	[ppb]	386	± 6	377	± 6	388	± 7	403	± 6	418	± 7	414	394	403	411	446.8	417								430				
Tb	[ppb]	69.5	± 1.3	68.1	± 0.8	70.3	± 1.3	70.6	± 0.7	73.9	± 1.4		69.0	71.8	73.5	80.7	76.2								81				
Dy	[ppb]	482	± 5	477	± 6	486	± 8	481	± 4	497	± 7	504	466	477	491	544.3	508								430				
Ho	[ppb]	97.9	± 1.8	100.6	± 1.4	98.8	± 1.7	96.8	± 1.0	104	± 2		95.0	101.0	106	108.8	107								100				
Er	[ppb]	297	± 5	310	± 4	300	± 5	290	± 3	313	± 5	303	288	297	284	316.5	310								300				
Tm	[ppb]	51.8	± 0.9	48.9	± 0.6	53.4	± 1.0	52.7	± 0.8	54.1	± 1.0		49.6	52.8	51.8	55.1	55.9												
Yb	[ppb]	313	± 5	315	± 4	322	± 6	316	± 4	324	± 6	315	311	316	317	328.3	325						330	290					
Lu	[ppb]	45.3	± 0.7	47.3	± 0.5	45.3	± 0.8	42.6	± 0.6	48.0	± 1.0	46.5	45.6	45.6	45.1	46.0	45.9						48	51					
Th	[ppb]	61.2	± 0.9	74.2	± 1.0	63.2	± 1.0	60.0	± 0.6	60.5	± 0.9	62.2	61.0	62.5	55.1	58.64	59.4												
U	[ppb]	15.3	± 0.2	20.6	± 0.4	16.4	± 0.3	13.9	± 0.3	15.3	± 0.4	15.3	15.4	15.2	15.4	15.54	15.2												

Data obtained by ICP-AES for major elements and P, ICP-MS for REEs, Th and U.

<sup>a</sup> Smithsonian Allende (USNM 3529, split/position: 22/6) powder.

<sup>b</sup> Allende powder which were crushed in this lab, respectively.

<sup>c</sup> Isotope dilution. Nakamura (1974) for REEs. Tatsumoto et al. (1973) for Th and U.

<sup>d</sup> Shinotsuka et al. (1995).

<sup>e</sup> Mean value of Khan et al. (2015). Phosphorous were measured by ICP-AES and REEs, Th and U were measured by ICP-MS

<sup>f</sup> Mean value of Makishima and Nakamura (2006). Major elements and P are measured by sector field ICP-MS. REEs, Th and U were measured by Q-pole ICP-MS.

<sup>g</sup> Mean value of Pourmand et al. (2012) for REEs. Dauphas and Pourmand (2011) for Th and U by ID-ICP-MS.

<sup>h</sup> Barrat et al. (2012). Major elements were obtained by ICP-AES. Phosphorus and REEs, Th, U were obtained by sector field ICP-MS.

<sup>i</sup> Mean value of Wolf and Palme (2001).

<sup>j</sup> Mean value of Kallemeyn et al. (1989).

<sup>k</sup> Mean values of Jarosewich et al. (1987).

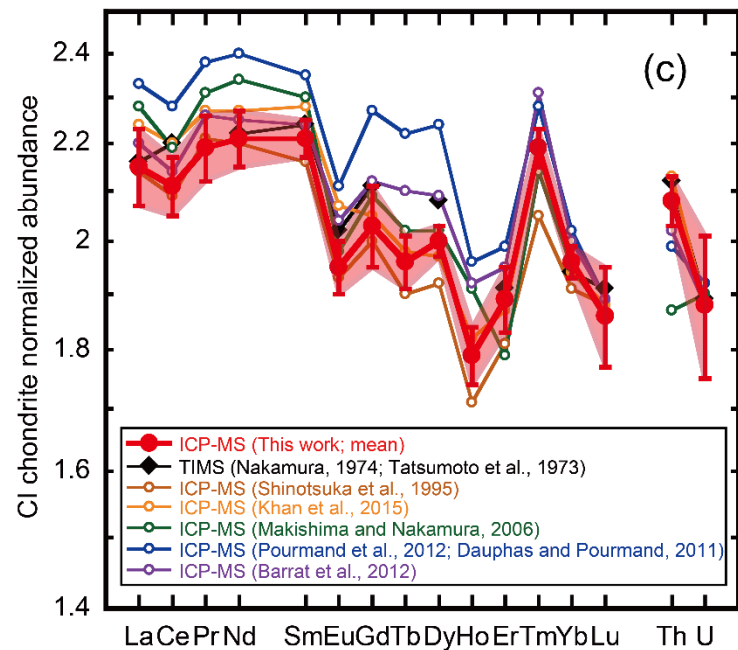
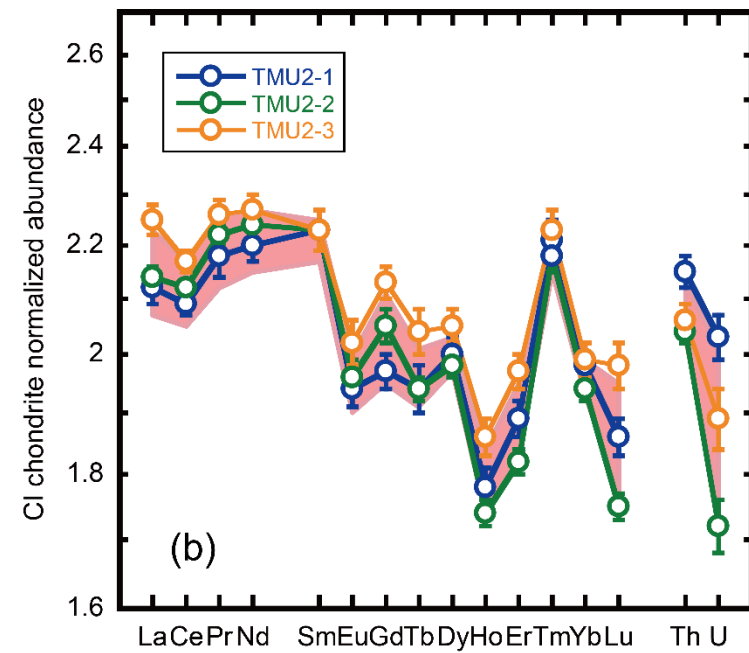
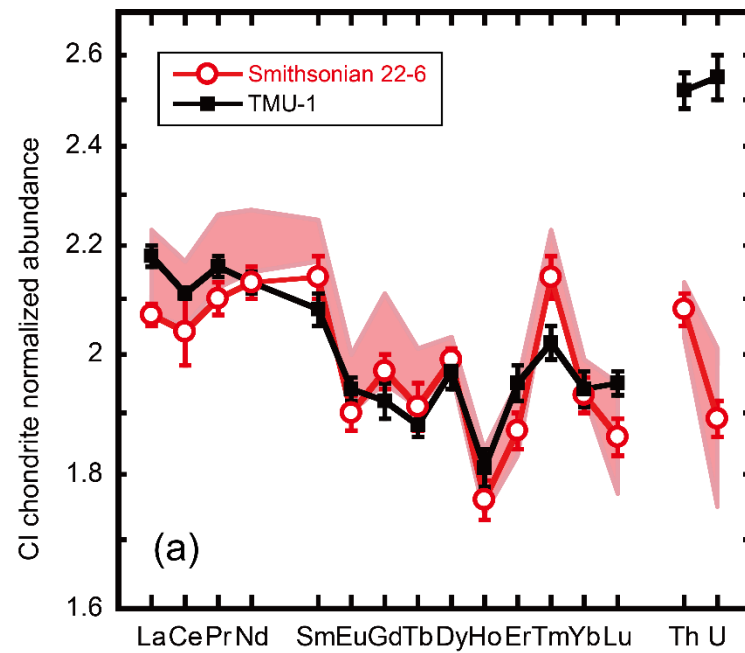


図 2.6 CI コンドライトで規格化した Allende 隕石中の希土類元素, Th, U 存在度

すべての図において、赤で示した範囲は本実験で測定した Allende 隕石 (TMU-1 を除く) の平均値と標準偏差 ( $1\sigma$ ,  $n=4$ ) を表す.  
(CI コンドライト: Anders and Grevesse, 1989)

- (a) 本実験における Smithsonian 22-6 と TMU-1 の定量結果
- (b) 本実験における 3 つの TMU-2 の定量結果
- (c) 本実験の Allende 隕石の平均値と文献値との比較

#### 2-4-4. 主要元素の測定

隕石試料中の主要元素 (Mg, Al, Ca, Ti, Mn, Fe) を ICP-AES (SPS7800) を用いて測定を行った。詳細な実験・測定方法は Shirai et al. (2014) に記載されている通りである。図 2.2 の手順で得られた隕石試料の保存溶液を希釈し、6000 倍と 60000 倍希釈溶液をそれぞれ調整し、内標準として Lu 標準溶液を加えて測定溶液とした。それぞれ適切な希釈率 (6000 倍 : Al, Ti, Mn, 60000 倍 : Mg, Ca, Fe) の測定溶液で内標準検量線法によって定量した。

確度・精度の評価のために分析した Allende 隕石の定量結果を表 2.5 に示した (希土類元素, Th, U の測定と同一の保存溶液を使用しているため、並列して結果を示している)。2 回の Allende 隕石の測定結果は 5% 以内で一致した (ただし, Mg, Al は 8% 以内)。また様々な文献値を集めて求められた Jarosewich et al. (1987) に対して 5% 以内で一致した。1 つの Mg は 16.0 [wt%] と Jarosewich et al. (1987) に対して 8% 高い値を示したが, Makishima and Nakamura (2006) も同様に高い値を報告している。

#### 2-5. NiS fire assay 法を用いた白金族元素の定量

岩石試料中の白金族元素を NiS fire assay 法により前濃縮した後, ICP-MS を用いて測定した。詳細な実験・測定方法は Shirai et al. (2003) に記載されている通りである。なお, タイプ 7 普通コンドライトの白金族元素の測定では, 2-3 節で使用した試料 (約 40 mg) をポリエチレン製の袋を開けることなく, そのままのつばに入れ, NiS fire assay を行った。そのため, 本実験結果は試料中の金属相の不均一に左右されることなく, INAA の結果と比較することができる。

各実験で複数個の操作ブランクを試料と同時に分析した。また, NiS fire assay を行う前に  $^{99}\text{Ru}$ ,  $^{187}\text{Re}$ ,  $^{196}\text{Pt}$ ,  $^{105}\text{Pd}$ ,  $^{189}\text{Os}$ ,  $^{191}\text{Ir}$  濃縮同位体をそれぞれ加え, 同位体希釈法にて各元素の定量を行った。なお Rh は単核種元素であるため, 内標準検量線法 (内標準 : In, Tl) にて定量した。さらに Sm と同様の方法で NiS fire assay による各元素の収率を求め, Rh と非常に近い化学種である Ru と Pd の収率を利用して, Rh の収率補正を行った。

測定には iCAP Qc を使用し, 同時に酸化物やアルゴン化合物によるスペクトル干渉を補正するため, Ni, Cu, Zn, Zr, Mo 溶液を測定した。

本実験の確度・精度を確かめるために分析した Allende 隕石の結果と文献値を表 2.6 に示した。Allende-1 と Allende-2 は約 15 mg の試料を使用した。Allende-3 はタイプ 7 普通コンドライトを測定した際に実験結果の妥当性評価のため 2-3 節の INAA で使用した試料 (約 40 mg) をそのまま使用した。Allende 隕石の試料はすべて Smithsonian 22-6 を使用した。

本実験では Re は検出限界以下のため, 定量値を得ることができなかった。定量できた元素のうち, Os 以外の元素は NiS fire assay によって 70% 以上回収することができた (ただし Allende-2 は 62%)。Os の回収率は Allende-1, 2, 3 においてそれぞれ, 13%, 4.5%, 12.2% であった。Pt と Os 以外の元素における操作ブランクの寄与率は 1% 以下であった。Pt は約 5% の寄与率であった。Os における操作ブランクの寄与率はとても高く, Allende-1, Allende-

2でそれぞれ37%, 38%であった。これは実験中の混入によると考えられる。Allende-3ではよりスムーズに実験を進めたことで操作ブランクが下がり、寄与率は3.5%になった。

CI コンドライトで規格化した Allende 隕石中の白金族元素存在度を図 2.6 に示した。図 2.6 の灰色の範囲は文献値の範囲を示している。本実験の白金族元素の結果は Os を除いて、文献値の範囲で一致した。ただし、Allende-3 の Ir は文献値の範囲よりも高い値になっているが、INAA や RNAA の文献値 (Kallemeyn et al., 1989; Takahashi et al., 1978a) と誤差の範囲で一致している。Allende-1 と Allende-2 の Os は文献値よりも著しく高い値となった。これは操作ブランクが大きいために、分離操作中の混入によるものだと考えられる。Allende-3 では操作ブランクの寄与率を低く抑えることができたため、文献値とよく一致した。白金族元素の定量値が他の元素に比べて、試料間の差が大きいのは、白金族元素は金属相に濃縮しているため、試料中の金属相の不均一性に影響されやすいためである。

## 2-6. 溶媒抽出と陰イオン交換による化学分離を用いた揮発性元素の定量

本実験では岩石中の揮発性元素として、Zn, Cd, In, Tl, Pb, Bi の分析を行った。岩石試料 100 mg を酸分解 (図 2.2) した保存溶液を一部分取し、Pb と Bi の定量に用いた。残りの保存溶液をジイソプロピルエーテルで溶媒抽出を行い、有機相に Tl を回収した。さらに水相を陰イオン交換によって、Zn, Cd, In をそれぞれ分離した。Bi 以外の 5 元素はすべて同位体希釈法によって定量値を得た。Bi は Pb との比を用いて定量を行った。詳細な分離方法や測定原理は Khan (2015), Khan et al. (2015b) に記されている。測定には iCAP Qc を使用し、同時に酸化物、同重体、2 価イオンによるスペクトル干渉を補正するため、Mo, Cd, Zr, Pd, Ba 溶液を測定した。また、Bi の定量にはマトリックスマッチング法を適用した。

本実験の確度・精度を確かめるために分析した JB-2, JR-1 (流紋岩), Allende 隕石の結果と文献値を表 2.7, 表 2.8, 表 2.9 に示した。JB-2 と JR-1 はそれぞれ個別に粉末試料を 2 つ用いて、分析を行った。ただし、JR-1 の Bi は実験中の操作ミスによって、1 つの試料でしか定量値を得ることができなかった。Allende 隕石には Smithsonian 22-6 と TMU-1 をそれぞれ 1 つずつ分析した。揮発性元素は他の元素に比べて文献値が少ないため、JB-2 と JR-1 は産業技術総合研究所より発行されている推奨値 (一部は参考値) と当研究室において同様の実験方法を用いた定量結果の平均値を示した。Allende 隕石中の揮発性元素は放射化学的中性子放射化分析 (RNAA) によって分析された定量値が多く報告されている。表 2.9 には、Paul and Lipschutz (1990) に記載されている Purdue 大学と Chicago 大学のグループによるそれぞれの平均値と当研究室での平均値 (ICP-MS; Khan, 2015) を示した。

本実験の結果は概ね当研究室の平均値と誤差を含めて 5% の範囲内で一致した。TMU-1 の Cd, Bi は Smithsonian 22-6 よりも 10% 以上低い値を示した。これは 2-4-2-2 節にて述べた Allende 隕石中の不均一が原因であるかどうかは、一度しか分析していないため断言できない。また、In や Tl は系統的に当研究室の平均値や文献値よりも低い値を示したが、Makishima and Nakamura (2006) とは良い一致を示した。

表 2.6 Allende 隕石中の白金族元素濃度 (with 1 $\sigma$  uncertainty)

	Ru		Pt		Pd		Os		Ir		Rh	
	[ppb]	$\pm$	[ppb]	$\pm$	[ppb]	$\pm$	[ppb]	$\pm$	[ppb]	$\pm$	[ppb]	$\pm$
<u>this work</u>												
Allende-1	1047	36	1360	81	701	22	924	80	769	33	187	6
Allende-2	1007	36	1292	49	673	24	1258	151	760	34	177	5
Allende-3	1091	21	1436	30	704	19	788	29	803	25	210	5
<u>Literature data</u>												
ICP-MS <sup>a</sup>	1007	34	1357	37	674	16	729	39	684	44	174	7
ICP-MS <sup>b</sup>	1140		1379		786		763		700			
ICP-MS <sup>c</sup>	1118		1421		682		763		720			
ICP-MS <sup>d</sup>	1016		1348	14	674	11	758		712	7		
SSMS <sup>e</sup>	843		1290				746		730		169	
ICP-MS <sup>f</sup>	1058		1395		598				694		210	
RNAA <sup>g</sup>					705	85	833	73	776	42		
INAA <sup>h</sup>							833	24	789	16		

<sup>a</sup> Mean value of Fischer-Godde et al. (2010). High-pressure asher data at 320°C.

<sup>b</sup> Carius tube data at 345°C, Becker et al. (2006).

<sup>c</sup> Carius tube data at 270°C, Brsndon et al. (2005)

<sup>d</sup> Mean value of Horan et al. (2003). Carius tube data at 220°C.

<sup>e</sup> Spark source mass spectrometry, Jochum (1996)

<sup>f</sup> NiS fire assay pre-concentration data, Tagle & Berlin (2008)

<sup>g</sup> Radiochemical neutron activation analysis, Takahashi et al. (1978a).

<sup>h</sup> Mean value of Kallemeyn et al. (1989).

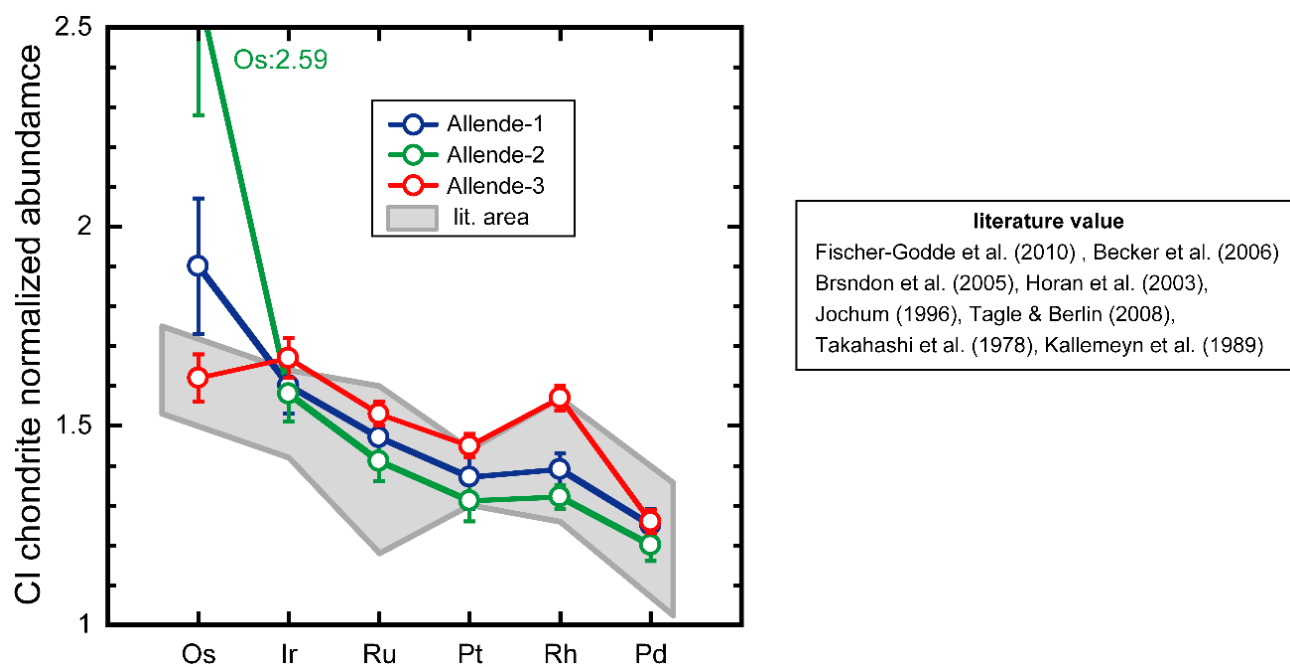


図 2.7 CI コンドライトで規格化した Allende 隕石中の白金族元素存在度

表 2.7 JB-2 中の揮発性元素濃度 (with 1 $\sigma$  uncertainty)

JB-2	Zn		Cd		In		Tl		Pb		Bi	
	[ppm]	$\pm$	[ppb]	$\pm$	[ppb]	$\pm$	[ppb]	$\pm$	[ppm]	$\pm$	[ppb]	$\pm$
<u>This work</u>												
1	130	0.9	140	1.6	66.3	0.8	31.2	0.2	5.11	0.02	29.4	0.7
2	116	0.8	137	1.6	71.1	0.6	33.3	0.1	5.02	0.04	30.1	0.8
<u>Lab mean</u>												
n = 5	120	8.0	142	7.0	77.1	2.4	36.6	1.8	5.12	0.50	29.1	1.9
<u>Literature data</u>												
Recommend value (GSJ)	108		140		94		42 *		5.36		33 *	
Makishima and Nakamura (2006)	107				68.2		33.8		4.88		27.9	
Makishima et al. (2011)			141		69		37				27	

\* preferable values

表 2.8 JR-1 中の揮発性元素濃度 (with 1 $\sigma$  uncertainty)

JR-1	Zn		Cd		In		Tl		Pb		Bi	
	[ppm]	$\pm$	[ppb]	$\pm$	[ppb]	$\pm$	[ppb]	$\pm$	[ppm]	$\pm$	[ppb]	$\pm$
<u>This work</u>												
1	31.0	0.2	18.8	0.4	36.4	0.1	1433	9	20.7	0.1	—	—
2	30.9	0.2	18.5	0.4	44.9	0.3	1446	7	18.6	0.1	492	2
<u>Lab mean</u>												
n = 5	35.9	11.9	18.9	0.6	43.3	4.0	1479	40	18.6	1.6	514	19
<u>Literature data</u>												
Recommend value (GSJ)	30.6		26		28 *		1560		19.3		560	

\* preferable values

表 2.9 Allende 隕石中の揮発性元素濃度 (with 1 $\sigma$  uncertainty)

Allende	Zn		Cd		In		Tl		Pb		Bi	
	[ppm]	$\pm$	[ppb]	$\pm$	[ppb]	$\pm$	[ppb]	$\pm$	[ppm]	$\pm$	[ppb]	$\pm$
<u>This work</u>												
Smithsonian 22-6	123	0.6	487	5	25.1	2.4	51.2	0.2	1.10	0.01	47.4	0.9
TMU-1	111	0.5	249	4	30.7	0.8	59.6	0.3	1.15	0.01	42.2	1.0
<u>Lab mean</u>												
Smithsonian 22-6, n =4	122	3.0	463	9	29.8	0.6	57.3	0.4	1.18	0.17	45.6	9.0
<u>Literature data</u>												
Purdue mean*	116	7	505	56	30.3	3.4	61.0	4.7			48.6	3.4
Chicago mean*	116	12	466	30	28.8	6.7	61.2	3.9			46.4	2.8
Tatsumoto et al. (1973)									1.097			

\*Paul and Lipschutz (1990) and the references therein.



### 3. 結果

#### 3-1. INAA 結果

INAA を用いて、タイプ 7 普通コンドライト中の 22 元素 (Na, Mg, Al, K, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, As, Se, La, Sm, Eu, Yb, Ir, Au) の定量値を得ることができた (表 3.1). 各タイプ 7 普通コンドライトの定量値を CI コンドライトと Cr で規格化した値を図 3.1 に示した. また岩石学的タイプ 3 から 6 の H コンドライト, L コンドライト, LL コンドライトの平均値 (Wasson and Kallemeyn, 1988) を合わせて示した. 各元素は凝縮温度 (Lodders, 2003) が低くなる順番で並べられている. 各普通コンドライトの平均値が示すように, 典型的な普通コンドライトは親石元素, 親鉄・親銅元素ともに, 一部の揮発性元素 (Se や Zn) を除いて CI コンドライトに対してフラットな存在度パターンを示す.

2 つの H7 コンドライト (Y-790960, A-880844) は典型的な H コンドライトと同様の組成を示した (図 3.1 上部). Y-790960 の親鉄元素は H コンドライトの平均値よりも約 25% 高い値となった. これは規格化の値として使用している Cr が, Y-790960 では H コンドライトの平均値よりも 15% 低下していることが理由に考えられる. Cr と近い挙動を示す V も同程度の低下を示している. また, 親鉄・親銅元素存在度のパターンは典型的なコンドライトと同様にフラットなパターンを示した.

Y-74160 は典型的な LL コンドライトと比較して, 著しく低い親鉄・親銅元素濃度を示した (図 3.1 下部). 特に強親鉄性元素では, 典型的な LL コンドライトのフラットな存在度パターンとは異なり, Ir が特に減少したパターンを示した. このような親鉄・親銅元素の減少に対応して親石元素の濃縮も見られた. このような親鉄元素の著しい減少は先行研究の結果と一致する (Fukuoka and Ikeda, 1983; Takeda et al., 1984). ただし, 希土類元素の含有量はどの先行研究よりも高い値となった.

A-880933 では典型的な LL コンドライトと同様の組成を示した. これは鉱物観察による先行研究 (Kimura et al., 2014; Friedrich et al., 2014) で LL4-6 の角礫岩と再分類されたことと一致する.

本研究で定量できた元素のうち, 最も凝縮温度が低いのは Se と Zn である (それぞれ 697°C, 726°C; Lodders, 2003). 本研究で分析した 2 つの H7 コンドライトでは典型的なコンドライトと比較して, この 2 つの元素の減少は見られなかった. LL7 コンドライトでは Zn の減少は見られなかったが, Se は典型的な LL コンドライトと比較して, Y-74160 では 49%, A-880933 では 65% の減少が確認された.

表 3.1 INAA により求めたタイプ 7 普通コンドライトの主要・微量元素結果

	Y-790960 (H7)			A-880844 (H7)			Y-74160 (LL7)			A-880933 (LL7)		
Na [%]	0.633	±	0.001	0.661	±	0.002	0.944	±	0.002	0.751	±	0.002
Mg [%]	14.0	±	0.3	14.5	±	0.3	15.0	±	0.3	15.4	±	0.3
Al [%]	1.01	±	0.01	1.11	±	0.01	1.50	±	0.01	1.14	±	0.01
K [ppm]	781	±	72	733	±	112	993	±	133	1029	±	125
Ca [%]	1.25	±	0.13	1.38	±	0.14	2.30	±	0.20	1.49	±	0.15
Sc [ppm]	7.52	±	0.02	8.45	±	0.02	11.73	±	0.02	8.76	±	0.02
Ti [%]	0.0310	±	0.0100	0.0508	±	0.0145	0.0967	±	0.0187	0.0604	±	0.0169
V [ppm]	65.5	±	2.2	72.4	±	2.4	85.6	±	2.8	71.3	±	2.4
Cr [ppm]	3093	±	7	3456	±	7	3834	±	8	3813	±	8
Mn [%]	0.237	±	0.007	0.258	±	0.007	0.272	±	0.007	0.269	±	0.007
Fe [%]	27.6	±	0.1	25.9	±	0.1	17.0	±	0.1	19.0	±	0.1
Co [ppm]	911	±	3	761	±	2	300	±	1	443	±	1
Ni [%]	1.682	±	0.004	1.478	±	0.004	0.529	±	0.002	0.904	±	0.003
Zn [ppm]	57.5	±	4.8	56.9	±	6.0	52.5	±	2.9	59.3	±	6.0
As [ppm]	2.62	±	0.48	1.49	±	0.36	0.61	±	0.27	0.70	±	0.30
Se [ppm]	7.35	±	0.47	7.94	±	0.46	4.98	±	0.32	6.53	±	0.43
La [ppm]	0.278	±	0.023	0.382	±	0.024	0.523	±	0.028	0.350	±	0.028
Sm [ppm]	0.187	±	0.003	0.217	±	0.003	0.321	±	0.004	0.214	±	0.004
Eu [ppm]	0.0637	±	0.0137	0.0859	±	0.0116	0.1024	±	0.0126	0.0857	±	0.0107
Yb [ppm]	0.244	±	0.034	0.197	±	0.025	0.360	±	0.026	0.224	±	0.028
Ir [ppb]	798	±	5	731	±	4	55.0	±	1.7	363	±	3
Au [ppb]	225	±	2	188	±	2	66.6	±	1.2	107	±	2

誤差は  $\gamma$  線測定における計数誤差(1 $\sigma$ )を示す.

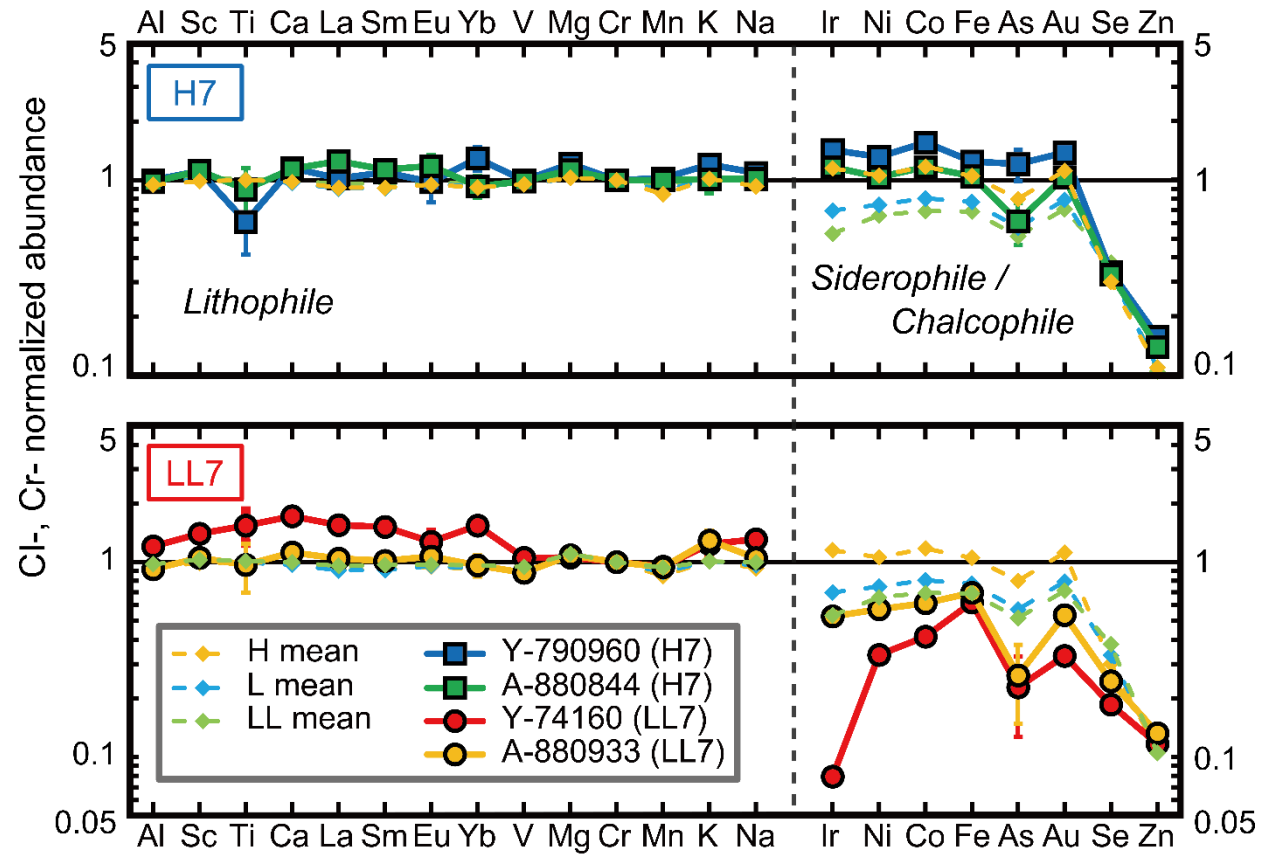


図 3.1 CI コンドライトと Cr で規格化したタイプ 7 普通コンドライトの INAA 結果  
親石元素と親鉄・親銅元素を分け、左から右へ凝縮温度 (Lodders, 2003) が低く  
なる順番に並べている。

CI コンドライト : Anders and Grevesse (1989)

H, L, LL コンドライトの平均値 : Wasson and Kallemeyn (1988)

### 3-2. ICP-AESによる主要元素, P 及び, ICP-MSによる希土類元素, Th, U 結果

#### 3-2-1. 本研究で粉末化した試料の不均一性 (A-880844)

タイプ7 普通コンドライトをICP-AESとICP-MSを用いて約15 mg分析するにあたって, A-880844を15 mgずつ3回分析することで, 本研究で粉末化した試料の均一性を評価した. 本研究で粉末化したタイプ7 普通コンドライトのうち総質量がもっとも大きかったため, A-880844を使用した.

3回それぞれ個別に分析したA-880844の結果を表3.2に示した. さらに, 表3.2には3回の分析の平均値と相対標準偏差を示した. Fe以外の主要元素では相対標準偏差は2.5%以下であった. Feの相対標準偏差は7.7%であった. これは1つの測定結果(Fe: 23.6 wt%)が他の2つの結果よりも10%以上低い値だったことが影響している. このようなFeの不均一性は金属相の不均一によるものであると考えられる. ほぼすべての希土類元素の相対標準偏差は3%以下であった(Tmは3.9%, Luは3.7%). またThとUの相対標準偏差は希土類元素よりも高く, それぞれ5.6%, 4.8%であった. しかし希土類元素, Th, Uの値をそれぞれのPの定量値で規格化すると, すべての希土類元素の相対標準偏差は2%以下となった. また, Thは3.8%, Uは3.3%となり, 規格化する前より相対標準偏差は小さくなる. これらの相対標準偏差はICP-MSでの測定における誤差(表3.2の各測定にて示されている誤差)と同程度である. またPとCIコンドライトで規格化した希土類元素存在度パターンは3つの結果で非常によく一致した(図3.2). 平衡普通コンドライトでは希土類元素の多くがリン酸塩鉱物に保持される(Curtis and Schmitt, 1979; Allen and Mason, 1973など). これらの結果からA-880844の希土類元素, Th, Uの不均一性はリン酸塩鉱物の不均一性と一致すると考えられる. また, 図3.2には他のHコンドライトの希土類元素, Th, U濃度を合わせて示した(Nakamura, 1974; Tatsumoto et al., 1973; Shinotsuka et al., 1995). ただし文献値のP濃度にはHコンドライトの平均値(Wasson and Kallemeyn, 1988)を用いた.

本実験の結果, 粉末化したA-880844にはいくつかの元素において多少の不均一性が残っていることがわかった. しかし, 規格化などを行うことでこのような試料の不均一性は補正することができる.

#### 3-2-2. ICP-AES, MSによる主要元素・Pと希土類元素, Th, Uの定量結果

本研究で分析したタイプ7 普通コンドライトの主要元素, Pと希土類元素, Th, U濃度を表3.3に示した. Y-790960と2つのLL7コンドライトについては, 一度の測定による結果である. 誤差はICP-MSでの繰り返し測定(n=20)における誤差を示す. ただしA-880844は, 個々に3回測定した平均値とその標準偏差を示している. また, CIコンドライトとMgで規格化した希土類元素, Th, U存在度パターンを図3.3に示した. 本研究で分析したすべてのタイプ7 普通コンドライトは負のEu異常を示し, 軽希土類元素にくらべて重希土類元素に富むパターンになった. 2つのH7コンドライト(Y-790960, A-880844)とA-880933はMgで規格化した希土類元素濃度は典型的な普通コンドライトと同程度となった. しかしな

がら, Y-74160 は普通コンドライトの平均値よりも 1.5 倍程度高い希土類元素濃度を示した. また, Y-74160 は希土類元素が濃縮しているのに対して, Th, U 濃度は他のタイプ 7 普通コンドライトと大きく変わらなかった.

A-880844 は CI コンドライトよりも低い Th/U 比を示したが, 他の 3 つのタイプ 7 普通コンドライトは CI コンドライトよりも高い Th/U 比を示した (図 3.3).

### 3-2-3. INAA 結果との比較

本研究で定量した元素のうち, 2 つの手法 (INAA と ICP-AES または ICP-MS) で測定した元素 (Mg, Al, Ca, Ti, Mn, Fe, La, Sm, Eu, Yb) について, それぞれの定量値の比較を行った (図 3.4). 図 3.4 の縦軸は ICP-AES または ICP-MS における定量結果を INAA の定量結果で規格化したものである. エラーバーは表 3.1 と表 3.3 における誤差を合わせて示している. また灰色で示した範囲は, INAA 結果から  $\pm 5\%$  の範囲である. Y-790960 中の Ti, A-880844 中の Yb, Y-74160 中の Ca を除いて, すべての元素において ICP-AES と ICP-MS の結果は誤差の範囲内で INAA の結果の 5% 以内で一致した. また, Y-74160 の Ca は 10% 以内で一致した. INAA において, Ti や Yb のカウント数は非常に小さく, 計数誤差が大きくなってしまった. そのため Allende においても文献値から外れた値になった. このような理由から, 図 3.4 において ICP-AES と INAA の Ti の値に大きな違いが見られた.

表 3.2 ICP-AES, ICP-MS を用いて求められた A-880844 の主要元素, P と希土類元素,  
Th, U 濃度

unit		A-880844										mean	RSD [%]
		1		2		3							
Mg	[%]	14.5	± 0.2	14.6	± 0.2	14.6	± 0.2	14.6	± 0.2	14.6	0.31		
Al	[%]	1.08	± 0.03	1.07	± 0.01	1.06	± 0.01	1.06	± 0.01	1.07	1.0		
Ca	[%]	1.37	± 0.01	1.40	± 0.03	1.40	± 0.04	1.39	± 0.04	1.39	1.3		
Ti	[%]	0.0638	± 0.0013	0.0611	± 0.0003	0.0634	± 0.0013	0.0627	± 0.0013	0.0627	2.3		
Mn	[%]	0.236	± 0.003	0.241	± 0.004	0.238	± 0.002	0.238	± 0.002	0.238	0.92		
Fe	[%]	23.6	± 0.3	27.4	± 0.5	26.6	± 0.6	25.9	± 0.6	25.9	7.7		
P	[ppm]	1271	± 56	1369	± 16	1336	± 56	1325	± 56	1325	3.8		
La	[ppb]	341	± 3	359	± 6	354	± 3	351	± 3	351	2.8		
Ce	[ppb]	896	± 8	943	± 12	932	± 8	924	± 8	924	2.6		
Pr	[ppb]	132	± 1	138	± 2	139	± 1	136	± 1	136	2.8		
Nd	[ppb]	675	± 9	705	± 10	713	± 8	697	± 8	697	2.9		
Sm	[ppb]	220	± 5	229	± 5	231	± 6	226	± 6	226	2.6		
Eu	[ppb]	73.0	± 1.4	76.3	± 1.6	75.9	± 1.1	75.1	± 1.1	75.1	2.4		
Gd	[ppb]	305	± 5	318	± 6	319	± 4	314	± 4	314	2.4		
Tb	[ppb]	54.2	± 0.8	56.8	± 1.1	56.5	± 0.7	55.8	± 0.7	55.8	2.5		
Dy	[ppb]	379	± 5	393	± 6	395	± 4	389	± 4	389	2.3		
Ho	[ppb]	82.4	± 1.2	86.5	± 1.1	85.2	± 0.9	84.7	± 0.9	84.7	2.4		
Er	[ppb]	252	± 4	263	± 4	261	± 3	259	± 3	259	2.4		
Tm	[ppb]	36.4	± 0.5	39.2	± 0.8	37.0	± 0.7	37.5	± 0.7	37.5	3.9		
Yb	[ppb]	245	± 4	257	± 5	254	± 4	252	± 4	252	2.5		
Lu	[ppb]	37.2	± 0.6	39.8	± 1.0	37.6	± 0.7	38.2	± 0.7	38.2	3.7		
Th	[ppb]	44.3	± 0.9	48.6	± 0.8	44.0	± 0.7	45.7	± 0.7	45.7	5.6		
U	[ppb]	12.6	± 0.4	13.7	± 0.5	12.6	± 0.3	13.0	± 0.3	13.0	4.8		

主要元素と P は ICP-AES, 希土類元素と Th, U は ICP-MS によって求めた.

表 3.3 ICP-AES, ICP-MS を用いて求められたタイプ 7 普通コンドライトの主要元素, P と希土類元素, Th, U 濃度

unit	Y-790960 (H7)			A-880844 (H7) *			Y-74160 (LL7)			A-880933 (LL7)		
Mg [%]	14.4	±	0.2	14.6	±	0.04	14.7	±	0.2	16.0	±	0.3
Al [%]	1.04	±	0.02	1.07	±	0.01	1.55	±	0.01	1.22	±	0.02
Ca [%]	1.19	±	0.04	1.39	±	0.02	1.96	±	0.03	1.44	±	0.04
Ti [%]	0.0581	±	0.0016	0.0627	±	0.0015	0.0878	±	0.0006	0.0667	±	0.0008
Mn [%]	0.235	±	0.006	0.238	±	0.002	0.260	±	0.004	0.272	±	0.0029
Fe [%]	28.6	±	0.3	25.9	±	1.99	16.5	±	0.4	19.5	±	0.4
P [ppm]	1098	±	44	1325	±	50	1021	±	28	1006	±	55
La [ppb]	310	±	3	351	±	10	473	±	6	353	±	4
Ce [ppb]	824	±	10	924	±	24	1288	±	11	925	±	11
Pr [ppb]	122	±	2	136	±	4	195	±	3	138	±	2
Nd [ppb]	619	±	9	697	±	20	1008	±	15	699	±	15
Sm [ppb]	202	±	5	226	±	6	336	±	5	228	±	6
Eu [ppb]	68.1	±	1.5	75.1	±	1.8	104	±	2	83.9	±	1.6
Gd [ppb]	282	±	5	314	±	8	466	±	7	318	±	5
Tb [ppb]	50.5	±	0.8	55.8	±	1.4	83.6	±	1.2	57.0	±	1.0
Dy [ppb]	346	±	5	389	±	9	572	±	10	390	±	7
Ho [ppb]	74.9	±	1.0	84.7	±	2.1	121	±	2	84.6	±	1.3
Er [ppb]	229	±	5	259	±	6	366	±	6	259	±	4
Tm [ppb]	33.7	±	0.6	37.5	±	1.5	53.2	±	0.9	38.5	±	0.6
Yb [ppb]	224	±	4	252	±	6	345	±	5	254	±	5
Lu [ppb]	34.8	±	0.7	38.2	±	1.40	52.3	±	0.9	39.4	±	0.6
Th [ppb]	34.6	±	0.5	45.7	±	2.54	44.3	±	1.3	43.9	±	0.9
U [ppb]	8.27	±	0.25	13.0	±	0.62	9.74	±	0.20	11.4	±	0.3

主要元素と P は ICP-AES, 希土類元素と Th, U は ICP-MS によって求めた.

\* A-880844 のみ 3 回の分析 (表 3.2) による平均値とその標準偏差を誤差として示した.

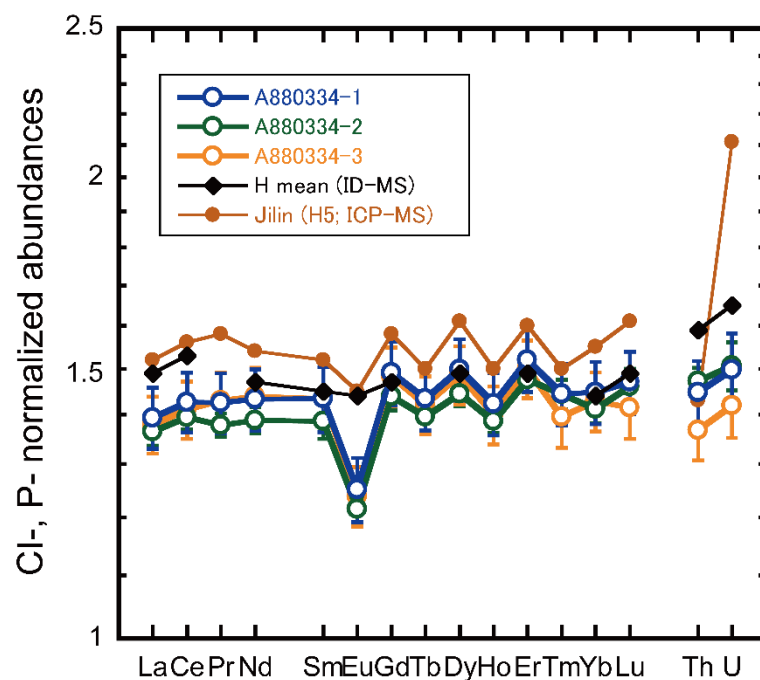


図 3.2 CI コンドライトと P で規格化した A-880844 の希土類元素, Th, U 存在度パターン

H mean : 希土類元素 (Nakamura, 1974), Th, U : (Tatsumoto et al., 1973)

Jilin (H5) : Shinotsuka et al. (1995), H chondrite mean P : Wasson and Kallemeyn (1988)

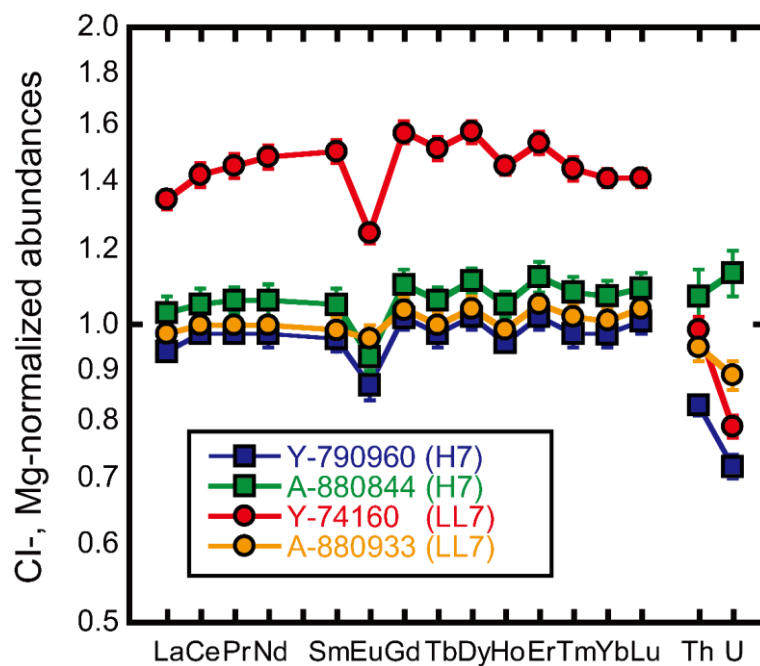


図 3.3 CI コンドライトと Mg で規格化した希土類元素, Th, U 存在度パターン



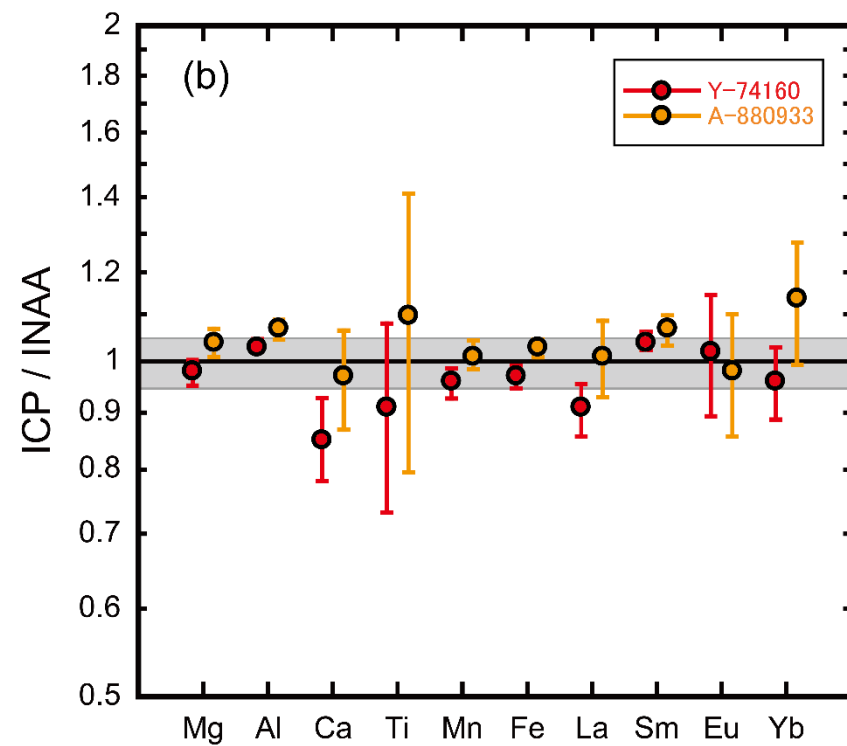
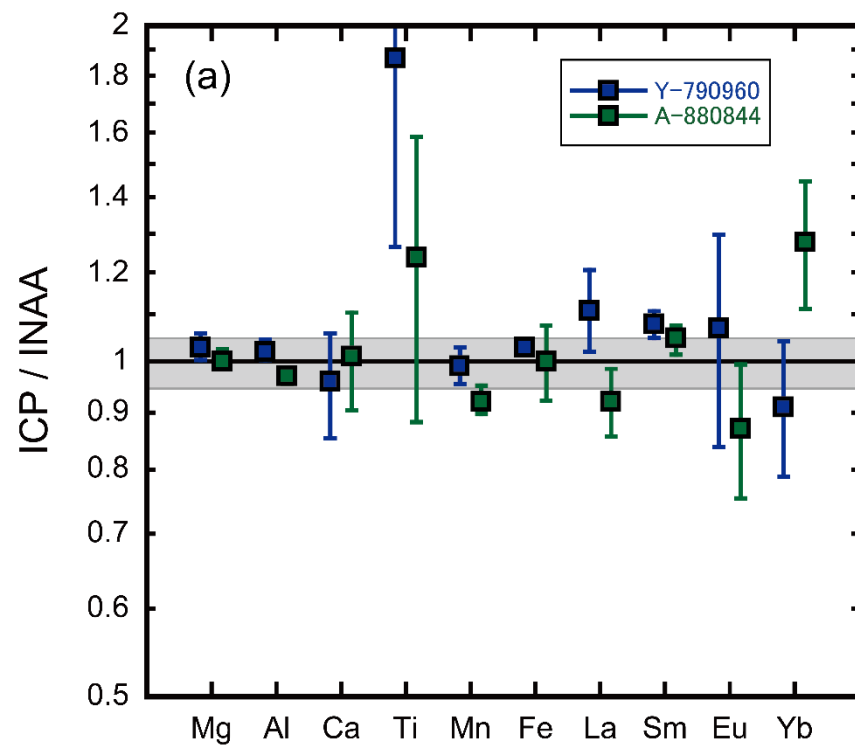


図 3.4 INAA と ICP-AES/MS の定量結果の比較

灰色で示した範囲は、INAA 結果から 5% の範囲を示す。

(a) H7 コンドライトの比較

(b) LL7 コンドライトの比較

### 3-3. NiS fire assay 法による白金族元素の定量

NiS fire assay 法を用いて ICP-MS で求めたタイプ 7 普通コンドライト中の白金族元素濃度の結果を表 3.4 に示した. 1 試料の測定による結果と ICP-MS 内での繰り返し測定による誤差 ( $n=10$ ) を示した. 実験には INAA で使用した試料 (約 40 mg) をポリエチレン製の袋を開けることなく, 直接 NiS fire assay に使用した. Re は Allende 隕石と同様に, 検出限界以下だったため定量値を得ることができた. Os 以外の元素における収率は 80% 以上であり, Os の収率は 20% 程度であった.

図 3.5 には本実験の白金族元素を含めた, CI コンドライトで規格化した強親鉄性元素存在度パターンを示した. Ni, Au, Ir は INAA の結果 (表 3.1) を使用し, 金属相の固相—液相間の分配係数 (4-2-1-3 節参照, Chabot & Jones, 2003; Chabot et al., 2009) が左から右へ大きくなるように元素を並べた. 2 つの H7 コンドライトは典型的な H コンドライトと同様にフラットなパターンを示した. また衝突溶融を経験した Rose City 隕石 (Horan et al., 2003) もフラットなパターンを示した. Rose City 隕石は珪酸塩と金属相の分離によって親鉄元素が非常に不均一に分布していることが報告されている (Yolcubal et al., 1997). その結果, 1 つの試料では H コンドライトと同様の濃度でフラットなパターンを示すが, 別の試料では CI コンドライトとくらべて 0.2 倍程度の濃度となる (Horan et al., 2003). A-880933 も概ね典型的な LL コンドライトと同様にフラットなパターンを示した. Os が LL コンドライトの平均値 (Tagle and Berlin, 2008) よりも約 30% 高い値となったが, Allende の結果を踏まえ, 実験中の混入も考慮しなければならない.

Y-74160 は他のタイプ 7 普通コンドライトとは著しく異なる強親鉄性元素存在度パターンを示した. さらに, 分配係数に対して, 滑らかに減少するパターンを示すことが分かった. この結果は INAA による結果と一致する.

#### 3-3-1. INAA の Ir 結果の再計算と NiS fire assay による定量値との比較

2-3-1 節で述べたとおり, INAA における Ir の定量にあたって Allende 隕石を比較標準試料として用いた. その際に Kallemeyn et al. (1989) の平均値 ( $\text{Ir} = 789 \pm 16$  [ppb]) を用いて定量を行った. しかし, 白金族元素の定量値は粉末試料中の金属相の不均一によって変動しやすい. そのため, 比較標準試料の基準値として文献値を用いると, INAA の定量値に金属相の不均一が影響してしまう. 本実験の白金族元素の定量では INAA で使用した Allende 隕石 (表 2.6, Allende-3, 約 40 mg) をポリエチレン製の袋を開けることなく, そのまま実験に使用した. そのため, 同位体希釈法によって得られた定量値を INAA における比較標準試料の基準値として用いることで, 金属相の不均一による影響を無視することができる.

同位体希釈法によって得られた値 ( $\text{Ir} = 803 \pm 25$  [ppb]) を用いて INAA における Ir を再計算した結果を表 3.5 に示した. 表 3.5 の "before recal. Ir" は文献値を使用した時のタイプ 7 普通コンドライト中の Ir 定量値 (表 3.1) を示した. ただし表 3.1 とは異なり, 誤差には  $\gamma$  線の計数誤差と Kallemeyn et al., 1989 における Allende 隕石の標準偏差 ( $1\sigma, n = 11$ ) を含む. "after

recal. Ir”には NiS fire assay による Allende 隕石中の Ir の値を使用した時の定量値を示した。誤差は  $\gamma$  線の計数誤差と Allende 隕石を測定した際の ICP-MS における測定誤差 ( $1\sigma, n=10$ ) を含む。再計算によってタイプ 7 普通コンドライト中の Ir 含有量の値は約 2% 高くなった。

次に NiS fire assay (ICP-MS) によって求めた Ir について、主要元素や希土類元素と同様に INAA の定量値との比較を行った (図 3.6)。図 3.6 (a) では”before recal. Ir”と本実験結果との比較、(b) は”after recal. Ir”と本実験結果との比較をそれぞれ表した。すべての試料において NiS fire assay による Ir の定量結果は INAA による結果よりも高い値となったが、INAA の結果と比較して 10% 以内で一致した。また図 3.6 (b) では、A-880844 と A-880933 において 2 つの手法による定量値が誤差の範囲内で一致した。

表 3.4 本研究のタイプ7 普通コンドライト中の白金族元素濃度

	Ru		Pt		Pd		Os		Ir		Rh	
	[ppb]	±	[ppb]	±	[ppb]	±	[ppb]	±	[ppb]	±	[ppb]	±
Y-790960 (H7)	1224	37	1654	43	911	23	989	32	878	26	248	6
A-880844 (H7)	1077	40	1388	43	760	18	813	28	791	27	215	4
Y-74160 (LL7)	111	3	119	6	291	8	54.5	4.8	61.3	1.6	32.9	0.3
A-880933 (LL7)	505	30	646	33	507	22	475	17	387	9	107	4

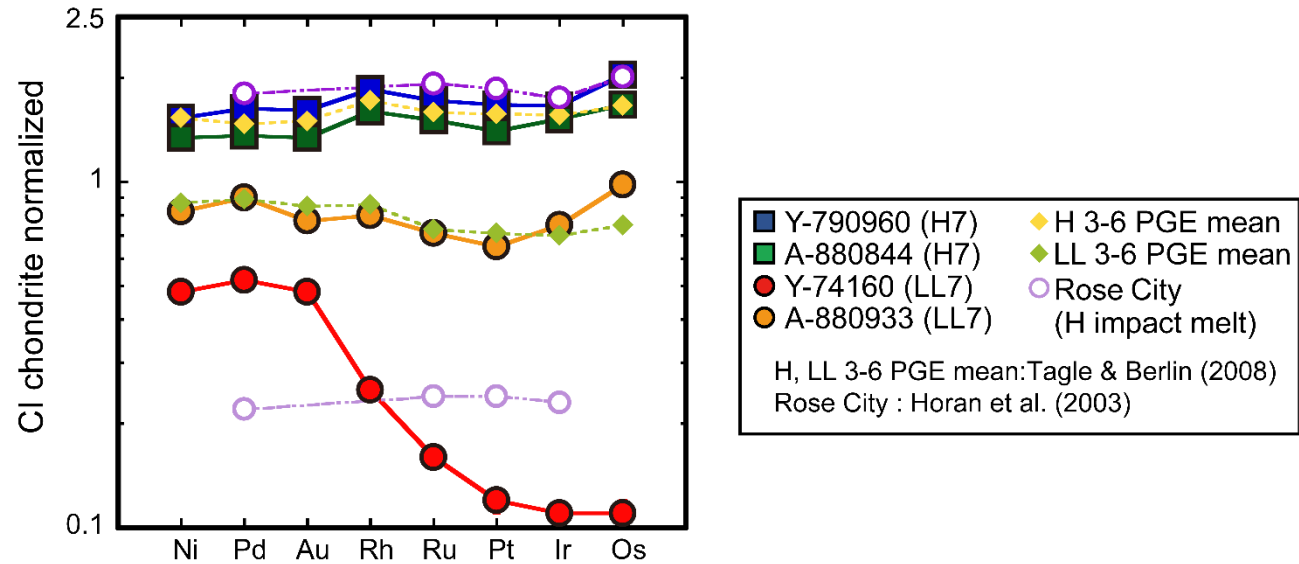


図 3.5 CI コンドライトで規格化した強親鉄性元素存在度パターン

表 3.5 NiS fire assay による Allende 隕石中の Ir の定量値を用いた INAA 結果の再計算

	before recal. Ir		after recal. Ir	
	[ppb]	±	[ppb]	±
Y-790960 (H7)	798	17	812	25
A-880844 (H7)	731	15	744	23
Y-74160 (LL7)	55.0	2.0	56.0	2.4
A-880933 (LL7)	363	8	369	12

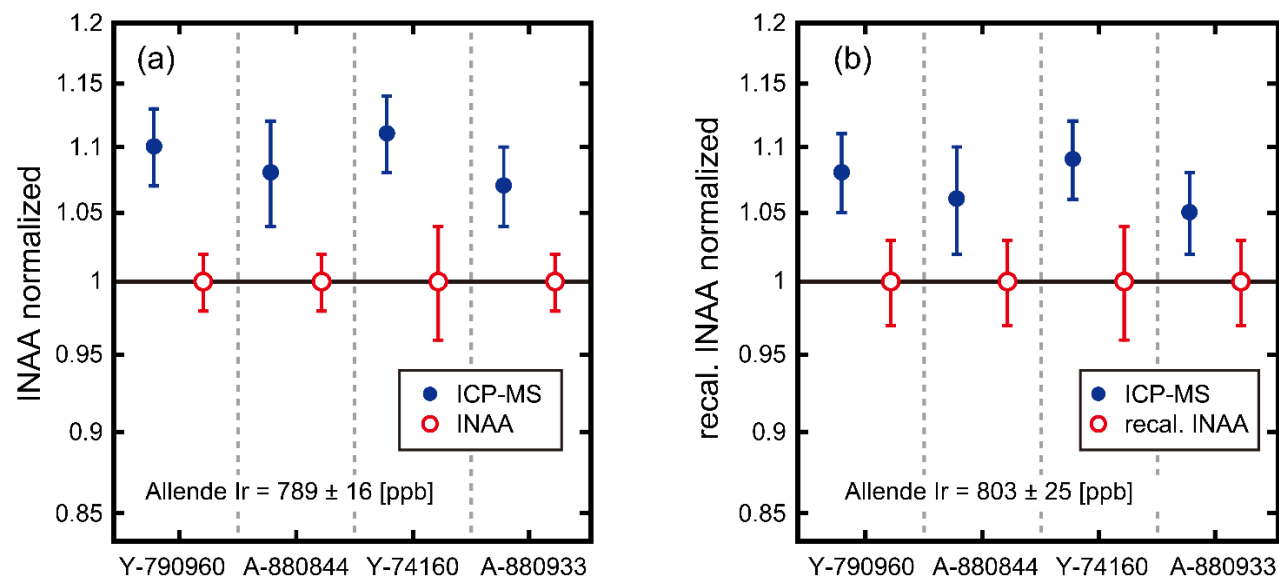


図 3.6 Ni fire assay 法 (ICP-MS) と INAA による Ir 定量結果の比較

- (a) INAA における比較標準試料 Allende 隕石を文献値  $\text{Ir} = 786 \pm 16$  [ppb]とした時の比較
- (b) Allende 隕石の値を NiS fire assay により求めた  $\text{Ir} = 803 \pm 25$  [ppb]とした時の比較

## 4. 考察

### 4-1. 普通コンドライト中の揮発性元素と操作ブランクの比較

普通コンドライト中の揮発性元素は Pb を除いて, RNAA による数多くの分析事例がある. 本節では普通コンドライト中の揮発性元素の文献値と 2-6 節の実験における 4 つの操作ブランクを比較した上で, 本研究の実験手法(溶媒抽出と陰イオン交換を用いた同位体希釈法による定量)によるタイプ 7 普通コンドライト中の揮発性元素定量の実現可能性を考察した.

表 4.1 には 2-6 節の実験における操作ブランクとその平均値及び, 普通コンドライトを 100 mg 使用した時に各試料に含まれる揮発性元素質量(文献値より算出)を ng で記した. Takeda et al. (1984) より, Y-74160 中の揮発性元素は典型的な LL コンドライトよりも著しく低いことが報告されている. 同様に Shaw 隕石にも揮発性元素の減少が見られる(Takahashi et al., 1978b). 表 4.1 から本実験における揮発性元素の操作ブランクは Y-74160 の揮発性元素濃度とほぼ同程度であることがわかった. 特に Ti はすべての操作ブランクが Y-74160 よりも高い値を示した. Wasson and Kallemeyn (1988) からは各コンドライトの平均値を知ることができるが, 試料間の不均一性に関する情報を得ることはできない. そこで, RNAA を用いて定量された H コンドライトと LL コンドライトの揮発性元素の文献値(Laul et al., 1970a; Laul et al., 1970b; Laul et al., 1973; Dennison and Lipschutz, 1987; Lingner et al., 1987; Wang and Lipschutz, 2007)を元にヒストグラムを作成し, 本研究における実験中の操作ブランクと比較した(図 4.1, 図 4.2). ただし, Zn はばらつきが比較的小さく, タイプ 7 普通コンドライト中の定量を INAA で既に得ていたため, ヒストグラムによる比較は行わなかった. 図 4.1 と図 4.2 では, 横軸に表 4.1 で用いた試料を 100 mg 使用した時の各元素の質量を ng で示した. また, 紫線でそれぞれの普通コンドライトにおける Wasson and Kallemeyn (1988) の平均値を合わせて示した. 図 4.2 では Y-74160 の文献値(Takeda et al., 1984)を緑線で示し, タイプ 7 普通コンドライト中の揮発性元素含有量を操作ブランクと比較できるようにした.

図 4.1 と図 4.2 より, H コンドライトと LL コンドライト中の揮発性元素含有量において, Wasson and Kallemeyn (1988) の平均値は RNAA の文献値の中央値よりも高い値を示すことがわかった(LL コンドライトの Bi を除く). さらに H コンドライトでは, Bi を除き, 揮発性元素含有量が本研究の操作ブランクよりも低かった. Bi も中央値付近に操作ブランクがあたった. タイプ 7 普通コンドライトは典型的な普通コンドライトよりも低い揮発性元素含有量をもつと予想されるため, H7 コンドライトの揮発性元素含有量は操作ブランクよりも低いと考えられる. そのため, H7 コンドライトにおいてこれら 4 元素の定量は困難であると考えた. LL コンドライトでは, Ti 以外の元素において, 操作ブランクが文献値の中央値よりも低い値だった. また, これら 3 元素の操作ブランクは Y-74160 の文献値と同程度の値を示したが, すべて文献値よりも低かった. これらの結果から LL7 コンドライトでは Cd, In, Bi は本研究における手法を用いて定量が可能であると考えた.

しかしながら、図 4.2 のヒストグラムから、熱変成作用が大きくなる（岩石学的分類が 3 から 6 になる）につれて、揮発性元素が減少しているような傾向は僅かに確認することができるが、同時に同一岩石学的分類タイプにおいても試料間の揮発性元素のばらつきが大きいことがわかった。そのため、本研究のタイプ 7 普通コンドライト中の揮発性元素を測定したところで、熱変成作用によって減少したのか、もともとの試料の不均一であるのか判断できない（例えば、Y-74160 の Cd は LL3 と同程度の値を示している）。同様に、Pb においても本研究の実験操作ブランクは普通コンドライト中の含有量に比べて十分低い、同一岩石学的分類タイプ間のばらつきが大きかった（Tatsumoto et al., 1973; Göpel et al., 1994）。

本研究における揮発性元素の実験操作ブランクがすべての普通コンドライト中の揮発性元素を測定するには十分低くなかったことと、たとえ測定できたとしてもその結果の考察が十分にできないことから、本研究においてタイプ 7 普通コンドライトの揮発性元素の測定を行わないことを判断した。

表 4.1 操作ブランク[ng]と 100 mg の普通コンドライト中の 揮発性元素[ng]の比較

Sample name	Zn [ng]	Cd [ng]	In [ng]	Tl [ng]	Pb [ng]	Bi [ng]
P.B.1	106	0.144	0.026	0.200	0.539	0.0170
P.B.2	99	0.132	0.028	0.055	0.839	0.0274
P.B.3	203	0.071	0.024	0.055	0.747	0.0136
P.B.4	111	0.093	0.023	0.094	1.32	0.0257
P.B. mean	130	0.110	0.025	0.101	0.862	0.021
s.d. (n=4)	49	0.034	0.002	0.069	0.332	0.007
[ng] in 100 mg						
H mean <sup>a</sup>	4700	1.7	1.1	0.4	240	17.0
LL mean <sup>a</sup>	4600	3.7	1.2	0.7		16.0
Y-74160 <sup>b</sup>	6180	0.94	0.079	0.024		0.069
Shaw <sup>c</sup>	4800	6.1	≤ 0.3	0.44		0.32

<sup>a</sup>H, LL コンドライトの平均値 (Wasson and Kallemeyn, 1988 より算出)

<sup>b</sup>RNAA (Takeda et al., 1988 より算出)

<sup>c</sup>RNAA (Takahashi et al., 1978b より算出)



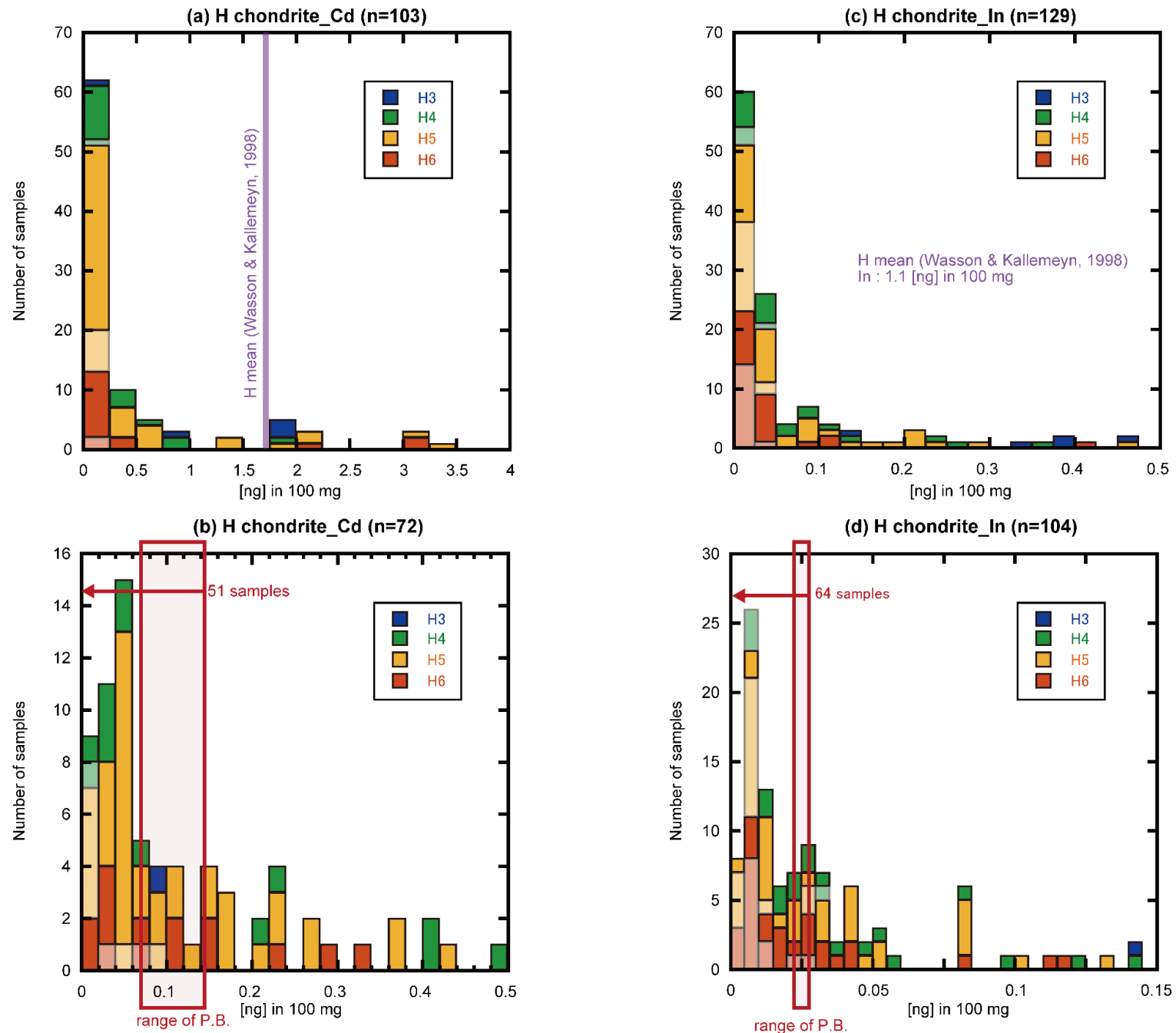


図 4.1a H コンドライト中の揮発性元素 (RnAA) と本実験の操作ブランク範囲 (range of P.B.) との比較。ヒストグラムの色が薄いバーは上限値を意味する。

(a) 103 個の Cd データ。 (b) (a) の 0 - 0.5 [ng] の範囲を拡大したヒストグラム。 (c) 129 個の In データ。 (d) (c) の 0 - 0.15 [ng] の範囲を拡大したヒストグラム。

RnAA data : Laul et al. (1970a), Laul et al. (1970b), Laul et al. (1973), Dennison & Lipschutz (1987), Lingner et al. (1987), Wang and Lipschutz (2007)

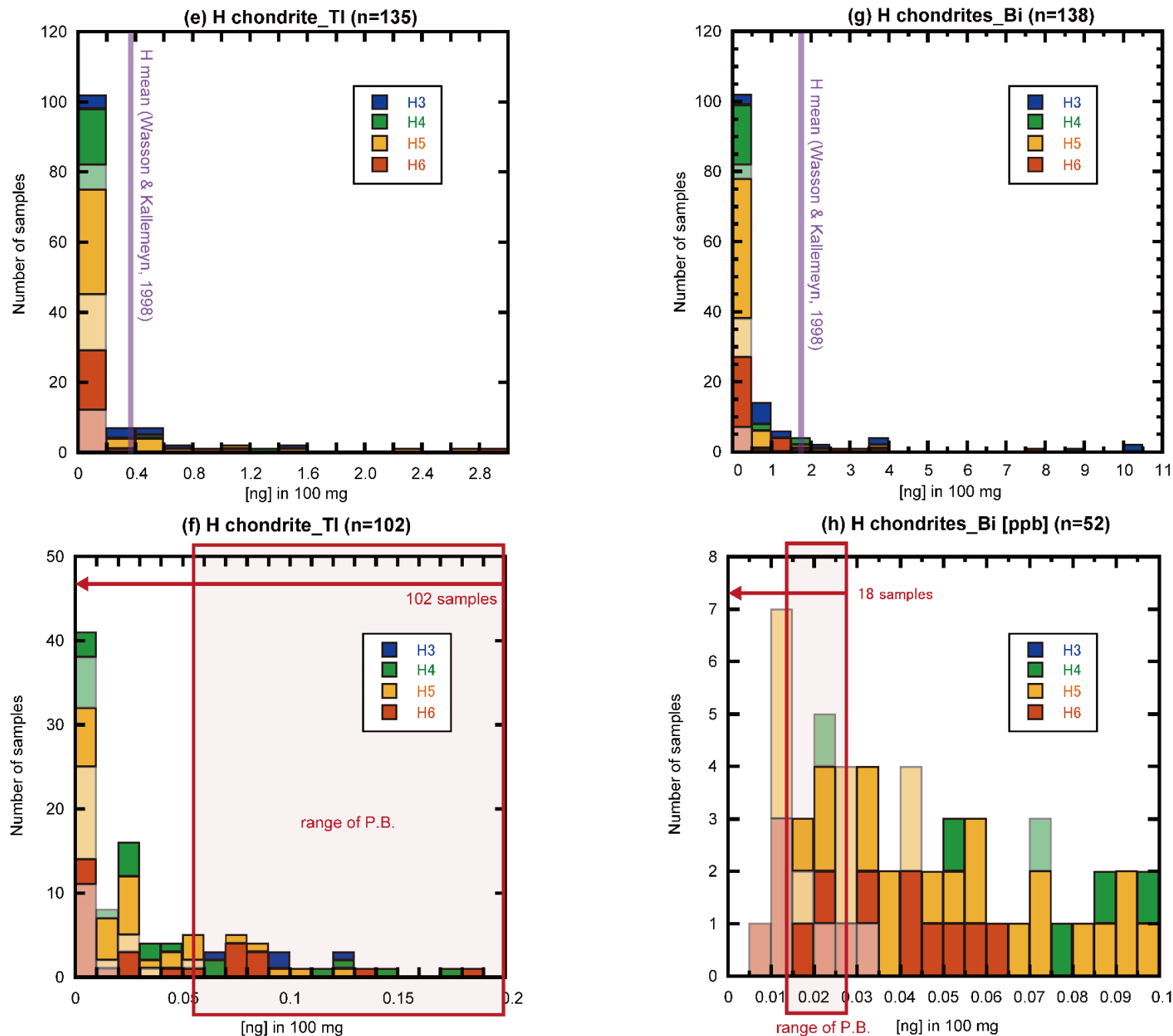


図 4.1b H コンドライト中の揮発性元素 (RNAA) と本実験の操作ブランク範囲 (range of P.B.) との比較。ヒストグラムの色が薄いバーは上限値を意味する。

(a) 135 個の Tl データ。 (b) (a) の 0 - 0.2 [ng] の範囲を拡大したヒストグラム。 (c) 138 個の Bi データ。 (d) (c) の 0 - 0.1 [ng] の範囲を拡大したヒストグラム。

RNAA data : Laul et al. (1970a), Laul et al. (1970b), Laul et al. (1973), Dennison & Lipschutz (1987), Lingner et al. (1987), Wang and Lipschutz (2007)

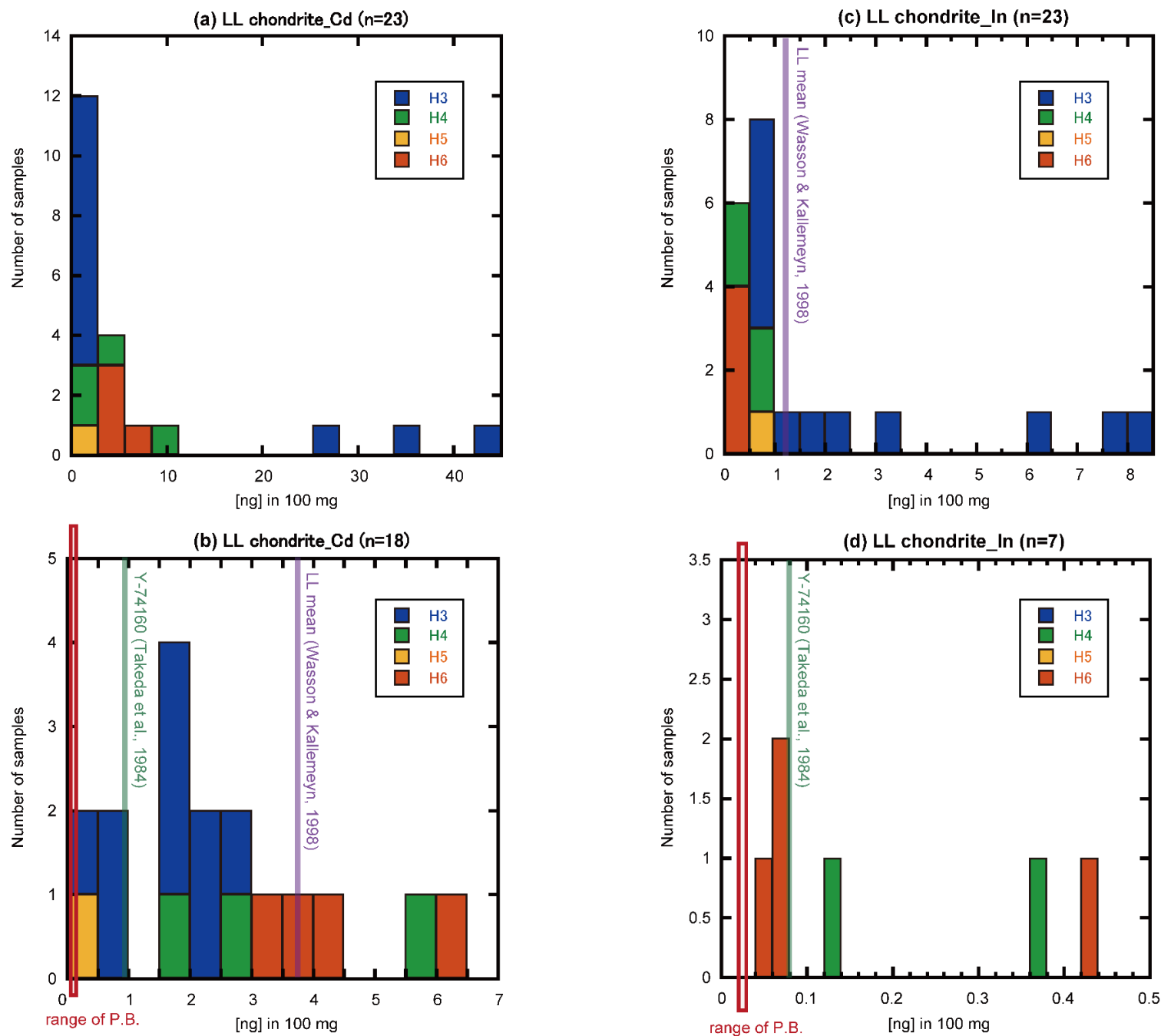


図 4.2a LL コンドライト中の揮発性元素 (RNAAs) と本実験の操作ブランク範囲 (range of P.B.) との比較。ヒストグラムの色が薄いバーは上限値を意味する。  
 (a) 23 個の Cd データ。 (b) (a) の 0 - 7 [ng] の範囲を拡大したヒストグラム。 (c) 23 個の In データ。 (d) (c) の 0 - 0.5 [ng] の範囲を拡大したヒストグラム。  
 RNAA data : Laul et al. (1970a), Laul et al. (1970b), Laul et al. (1973), Dennison & Lipschutz (1987), Lingner et al. (1987), Wang and Lipschutz (2007)

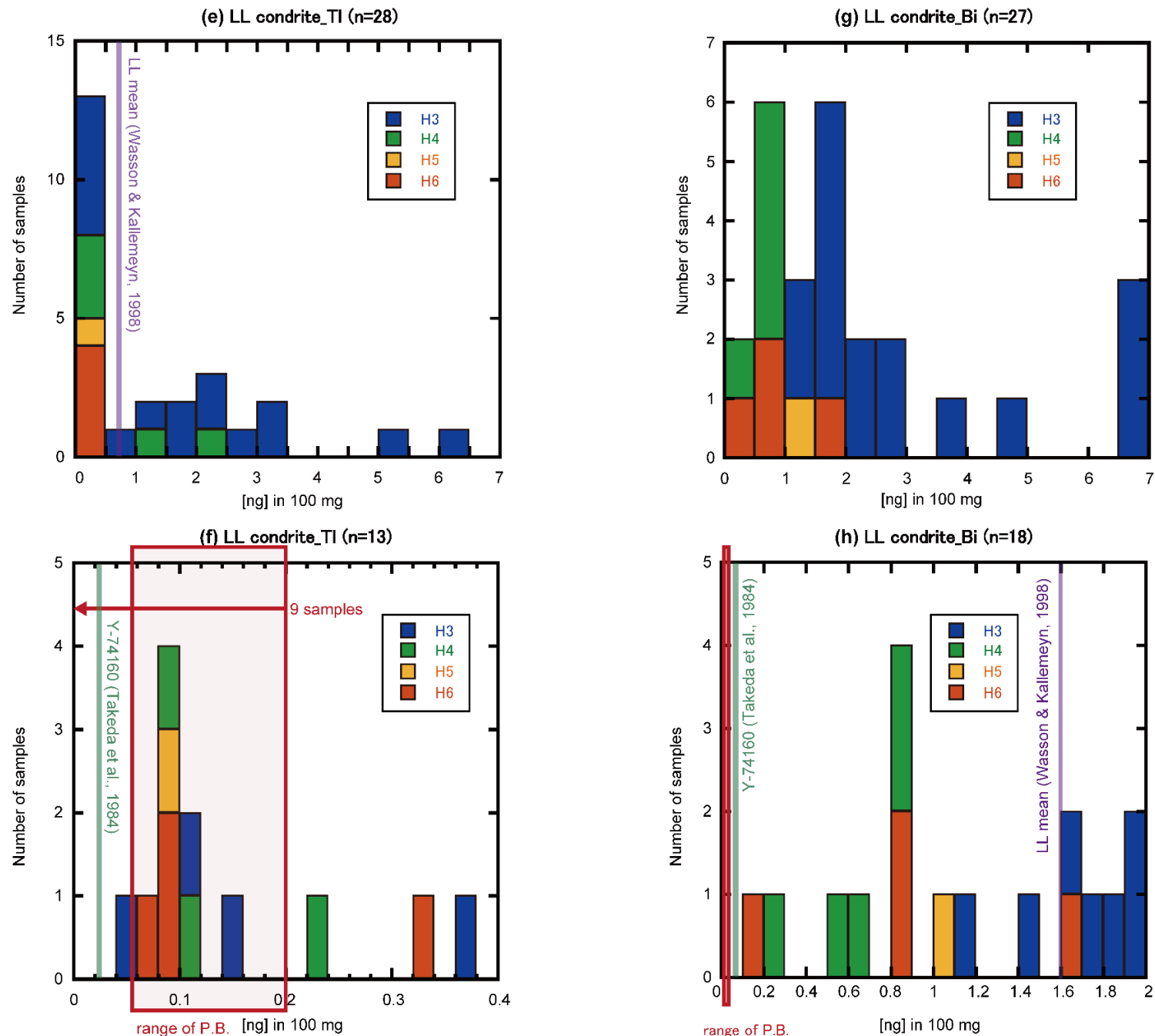


図 4.2b LL コンドライト中の揮発性元素 (RNAA) と本実験の操作ブランク範囲 (range of P.B.) との比較。ヒストグラムの色が薄いバーは上限値を意味する。

(a) 28 個の TI データ。 (b) (a) の 0–0.4 [ng] の範囲を拡大したヒストグラム。 (c) 27 個の Bi データ。 (d) (c) の 0–2 [ng] の範囲を拡大したヒストグラム。

RNAA data : Laul et al. (1970a), Laul et al. (1970b), Laul et al. (1973), Dennison & Lipschutz (1987), Lingner et al. (1987), Wang and Lipschutz (2007)

## 4-2. 親鉄・親銅元素

### 4-2-1. 強親鉄性元素の分別

図 3.1 や図 3.5 から分かる通り，典型的な岩石学的タイプ 3 から 6 の普通コンドライトにおける強親鉄性元素（Ni, Au, 白金族元素）は CI コンドライトに対してフラットな強親鉄性元素存在度パターンをもつ．このようなフラットなパターンは初期太陽系における凝縮過程において，強親鉄性元素の分別が起こらなかったことを意味する．しかし，コンドライトより強い熱変成を受けたとされる始原的エコンドライトでは，これらの強親鉄性元素の分別が起こっていることが報告されている（Mittlefehldt et al., 1996; Hidaka, 2013）．もし金属相が 100% 溶融していたとすると，強親鉄性元素はすべてその金属液相に取り込まれるため，これらの元素分別は起こらない．そのため，このような強親鉄性元素の分別は，金属相における部分溶融（FeNi-FeS 共晶溶融）とその後の珪酸塩との分離によって説明されている．

#### 4-2-1-1. Y-790960, A-880844, A-880933 の強親鉄性元素存在度パターン

本研究における 3 つのタイプ 7 普通コンドライト（Y-790960, A-880844, A-880933）は CI コンドライトに対してフラットな強親鉄性元素存在度パターンを示した．A-880844 と A-880933 については，先行研究においてそれぞれ H5-6, LL4-6 に再分類された（Kimura et al., 2014）ことを支持する結果となった．Y-790960 は強い熱変成を受けた形跡をもつにもかかわらず，強親鉄性元素の分別は見られなかった．これは，金属相が全溶融して元素分別が起こらなかった，もしくは部分溶融が起きたが珪酸塩との分離が起こらなかったためであると考えられる．このように強い熱変成における金属・硫化物相の損失がなかったことは，Mittlefehldt and Lindstrom (2001) で主張されている，衝突溶融由来の熱変成作用を受けていないタイプ 7 普通コンドライトの条件と一致する．また衝突溶融を経験した H コンドライトの Rose City 隕石は強親鉄性元素を失っているが，CI コンドライトに対してフラットな強親鉄性元素存在度パターンをもつ（図 3.5）．これは溶融による金属相の移動は起きていたが，金属相がすべて溶融していたために部分溶融による元素分別が起こらなかったことを意味する．

#### 4-2-1-2. Y-74160 の強親鉄性元素存在度パターン

Y-74160 は著しく低い強親鉄性元素濃度をもつだけでなく，これらの元素間の分別も起こっていたことがわかった（図 3.1, 図 3.5）．さらに INAA の結果から，Ni や Au に比べて Ir の減少が特に大きく，衝突溶融を経験した LL コンドライトも同様の傾向にあることがわかった（図 4.5）．このような強親鉄性元素存在度パターンを説明するために FeNi-FeS 共晶を想定した部分溶融のモデル計算を行った．

#### 4-2-1-3. 部分溶融モデル計算 (Model 1)

Y-74160 の強親鉄性元素存在度パターンを説明するため、部分溶融のモデル計算を行った。強親鉄性元素の分配を作用する部分溶融として FeNi-FeS 共晶を想定した。

図 4.3 は本計算の部分溶融モデルの簡略図である。固体として存在していた金属相が強い熱変成によって質量分率  $F$  だけ溶融し、分離したモデルを考案した。溶融モデルとして、本研究で用いた約 170~320 mg の試料スケールでは各元素が平衡に達していると仮定し、最も単純なバッチ溶融（平衡溶融）を想定した。各元素の固相—液相間における分配係数  $D$  は数式(1)のように定義し、Chabot and Jones (2003), Chabot et al. (2009) の値を用いて算出した。ただし分配係数の算出に必要な FeNi-FeS 共晶における硫黄のモル分率は、共晶点である FeS 85 wt%, FeNi 金属 15 wt% におけるモル比を用いた。バッチ溶融では質量保存の法則により、 $C_l$ ,  $C_s$  を数式(2), (3)のように表すことができる。出発物質の組成  $C_{s0}$  は LL コンドライトの平均値 (Tagle and Berlin, 2008) を用いた。なおこのモデルを”Model 1”とした。

$$D = \frac{C_s}{C_l} \quad (1)$$

$$C_l = \frac{C_{s0}}{D(1-F) + F}, \quad C_s = \frac{C_{s0}D}{D(1-F) + F} \quad (2), (3)$$

$D$  : 分配係数 (質量比)

$C_l$  : 部分溶融後の液相における元素濃度

$C_{s0}$  : 各元素の初期濃度 (固相)

$C_s$  : 部分溶融後の残渣における元素濃度

$F$  : 質量分率 ( $F < 1$ )

INAA (3-1 節) によって定量値を得た親鉄元素 (Co, Ni, Ir, Au) に対する, Model 1 の計算結果を図 4.5 に示した。図 4.5 の縦軸と横軸はそれぞれ出発物質である LL コンドライトの平均値 (Tagle and Berlin, 2008) で規格化した元素比である。部分溶融による元素の分別に着目し、計算の誤差を小さくするために元素比を用いた。タイプ 3 から 6 の普通コンドライトでは通常、親鉄元素間の分別は起きないため、典型的な LL コンドライトの組成の範囲 (緑色で示した範囲 : Kallemeyn et al., 1989) は 1 に近い値を示す。赤線は溶融後の液相組成の元素比、紫線は溶融後に残った固相組成の元素比の計算結果をそれぞれ表している。また、計算結果の線上にある点と数値は溶融の度合を示す質量分率 ( $F$ ) である。計算の結果, Y-74160 の全岩親鉄元素比は、部分溶融後に残った固相の組成よりも、部分溶融によって生成された液相に近い組成を示す事がわかった。また Y-74160 の文献値や衝突溶融を経験した LL コンドライトも液相組成の計算結果と同様の傾向を示した。このことから、Y-74160 や他の衝突溶融を経験した LL コンドライトの全岩親鉄元素は部分溶融後の液相組成を反映していると言える。また、図 4.5 の LL コンドライトは液相の組成をもつものしかプロットされていないが、Shaw 隕石 (L7 : Takahashi et al., 1978b) など固相の組成上にプロットされる強い熱変成作用を受けた普通コンドライトも確認した。

さらに、図 4.5 の Ir/Ni 比から Y-74160 の組成に最も近い計算結果を示すときの質量分率  $F = 0.9994$  を得た。この値を数式(2)に代入し、各白金族元素/Ni 比及び、Au/Ni 比を計算した。図 4.6 にはその計算結果 (Model 1) と Y-74160 の定量結果を合わせて示した。横軸は分配係数が左から右へ大きくなる (より親鉄性が強くなる = 固相に残りやすい) 順番で並べた。3-3 節で述べたとおり、本研究における Y-74160 の白金族元素存在度パターンは分配係数に対して、Rh から Os にかけて緩やかかつなめらかに減少するようなパターンを示した。しかし、Model 1 の計算結果は Y-74160 とは異なり、Pt まではあまり元素分別が起きず、Ir と Os から急激に減少するようなパターンだった (Ir/Ni 比から F 値を得ているため、Ir の計算結果は Y-74160 の定量結果とよく一致している)。Y-74160 のような Rh から緩やかに減少する強親鉄性元素パターンは F 値を増減させるだけでは再現することはできなかった。そこで Y-74160 の白金族元素存在度パターンをより正確に再現するため、部分溶融の新たなモデルを考案した。

図 4.6 では Y-74160 と強親鉄性元素組成が近い acapulcoite である Y-981505 の magnetic fraction における強親鉄性元素存在度パターン (Hidaka, 2013) を合わせて示した。Y-74160 と Y-981505 はどちらも Ni 濃度に比べて Ir 濃度が低いが、Y-981505 は Model 1 により近いパターンを示すことがわかった。

#### 4-2-1-4. 部分溶融モデル計算 (Model 2)

Y-74160 の強親鉄性元素存在度パターンを説明するため、図 4.4 のようなモデルを考案し、Model 2 とした。Model 1 では部分溶融後に液相と固相が完全に分離する系を想定していたが、前述のとおり Y-74160 とは異なる強親鉄性元素存在度パターンを示した。そこで Model 2 では、部分溶融後に液相と固相が完全に分離せず、固相の一部が液相と混ざり合うような系を想定した。部分溶融の度合を  $F$ 、残った固相のうち液相と混ざる割合を  $f$  (それぞれ質量分率) とした (図 4.4)。このモデルを用いて再度、強親鉄性元素存在度パターンを計算した結果を図 4.6 に示した。Model 2 によって、Y-74160 の緩やかかつ滑らかに減少する強親鉄性元素存在度パターンを再現することができた ( $F = 0.984$ ,  $f = 0.28$ )。Model 2 では Model 1 とは異なり、2 つの変数がある ( $F$  値と  $f$  値)。図 4.8 には  $F$  値を 0.984 に固定し、 $f$  値を 10% から 50% に変動させたときの計算結果の変化を示した。また、図 4.9 では  $f$  値を 0.28 に固定し、 $F$  値を 100% から 80% まで変動させたときの変化を示した。どちらの図においても、 $F = 98.4\%$ ,  $f = 0.28$  のとき、Model 2 の計算結果が最も Y-74160 の結果と一致することがわかった。

さらに図 4.7 では、Rh/Pd 比と Ir/Ru 比を用いて Model 1 と Model 2 の違いを表した。Pt と Os は他の白金族元素に比べて測定による定量値の誤差が大きく、Au は INAA で求めた値であるため、この 4 つの元素を用いた。Model 1 はそれぞれ  $F$  値が変化した時の固相 (紫線) と液相 (赤線) の組成を示している。Model 2 は  $F$  値を 98.4% とした時に、固相と液相を混合してできる組成を示している。図 4.7 から、acapulcoite の Y-981505 は部分溶融後の

液相のみの組成を反映しているが、Y-74160 は液相と固相が混ざり合った組成を反映していることをより明確に主張できる。したがって、Y-74160 の金属・硫化物相は強い熱変成作用によって部分溶融を経験し、珪酸塩との分離が発生したが、液相と固相が完全に分離せず混ざり合ったまま再び固化したことが示唆される。

これらの結果は、金属相の部分溶融後に固相と液相が完全に分離した Y-981505 は、母天体内部で比較的長い時間をかけて強い熱変成作用を受けたのに対して、固相と液相が完全に分離せずに再び固化した Y-74160 は衝突溶融のような短い時間による強い熱変成作用を受けたのではないかと考えられる。これは、Takeda et al. (1984)における Y-74160 の形成過程の結論と一致する。なお、普通コンドライトの加熱実験 (Jurewicz et al., 1995; Feldstein et al., 2001) では、金属相と硫化物相が加熱の初期段階で溶融していることが確認されており、Y-74160 の強親鉄性元素が特に大きく分別していることを支持する。



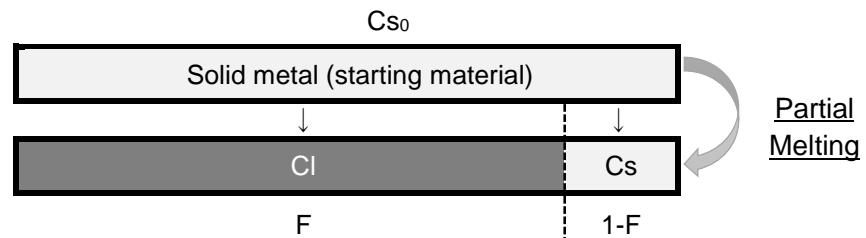


図 4.3 本研究で用いた部分溶融モデル (Model 1)

$Cs_0$ : 各元素の初期濃度 (固相)

Cl: 部分溶融後の液相における元素濃度

F : 質量分率 ( $F < 1$ )

Cs: 部分溶融後の残渣における元素濃度

Model 1



Model 2



図 4.4 本研究で用いた 2 つの部分溶融モデル

各記号については図 4.3 参照. ただし  $f$  は部分溶融後, 液相とともに分離した固相の質量分率

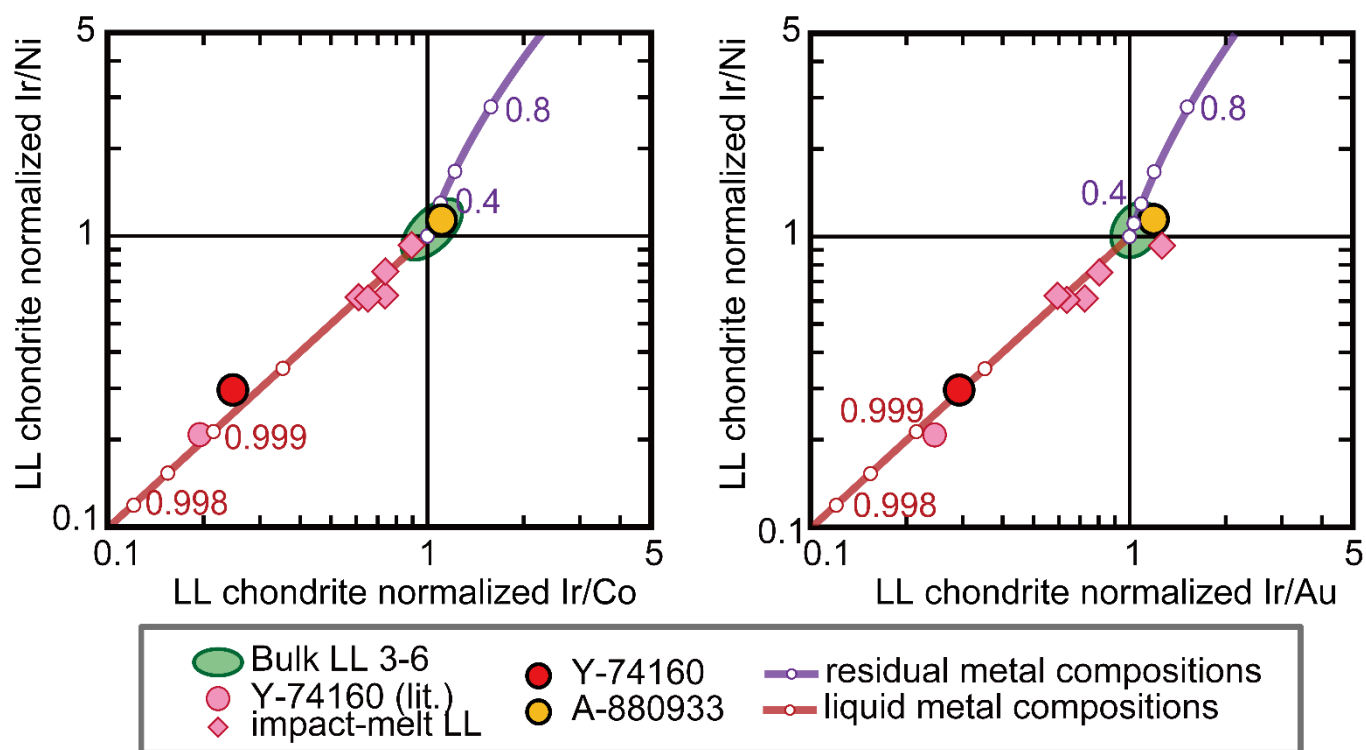


図 4.5 INAA 結果による親鉄元素の分別.

Impact-melt LL は衝突溶融を経験した LL コンドライト  
 (Y-790143, Y-790345, Y-790519, Y-790723, Y-790964)  
 計算結果上の点と数値は溶融の質量分率  $F$  を示す

Bulk LL 3-6 : Kallemeyn et al. (1989)

Y-74160 (lit.), impact-melt LL : Fukuoka and Ikeda (1983)

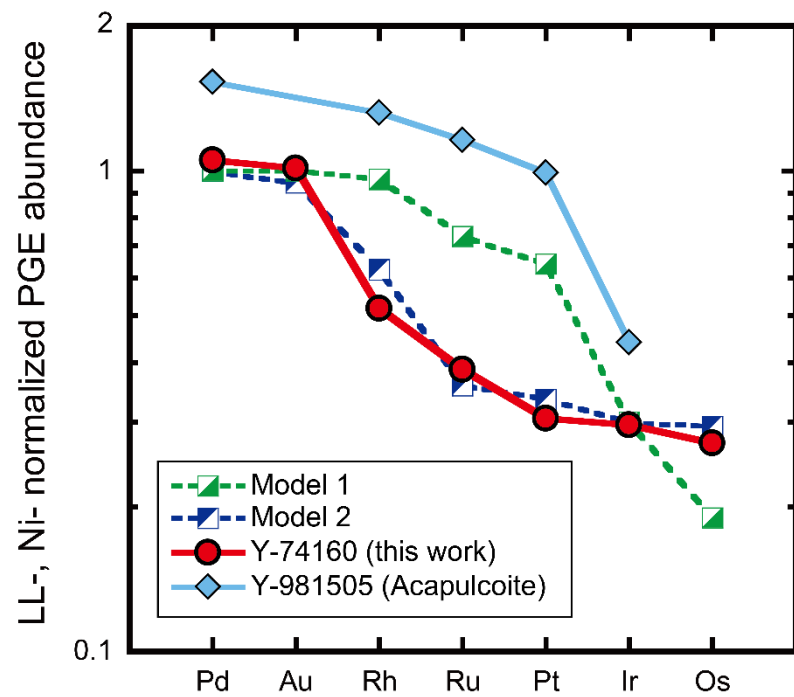


図 4.6 2つのモデルによる部分溶融の計算結果と Y-74160 との比較

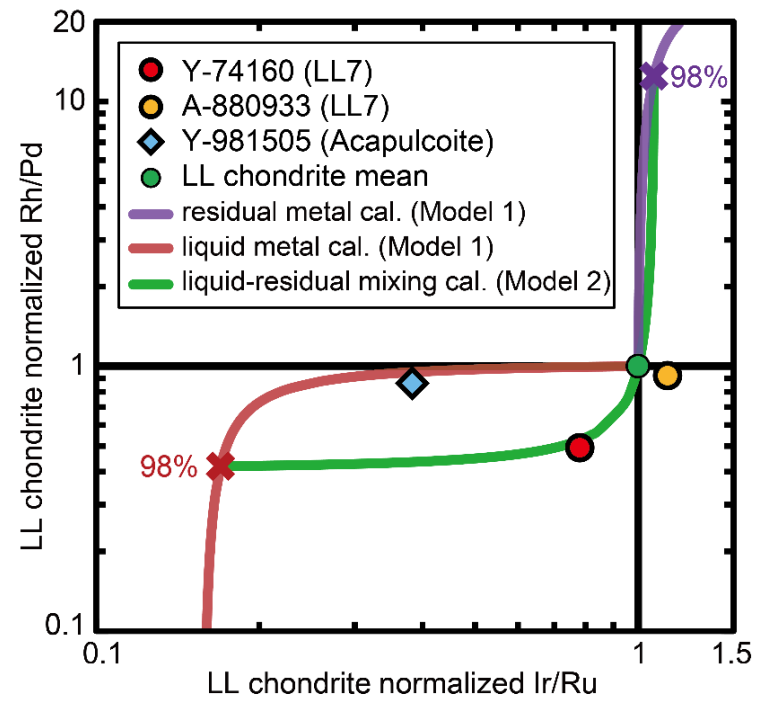


図 4.7 2つのモデルによる部分溶融の計算結果 (Rh/Pd v.s. Ir/Ru)

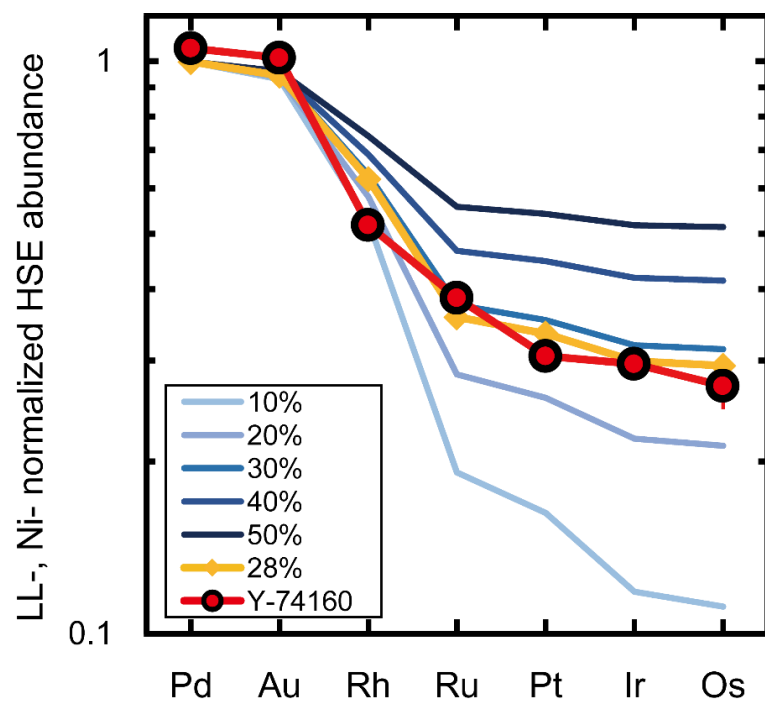


図 4.8 F 値を 98.4%に固定したときの f 値の変動による計算結果の変化

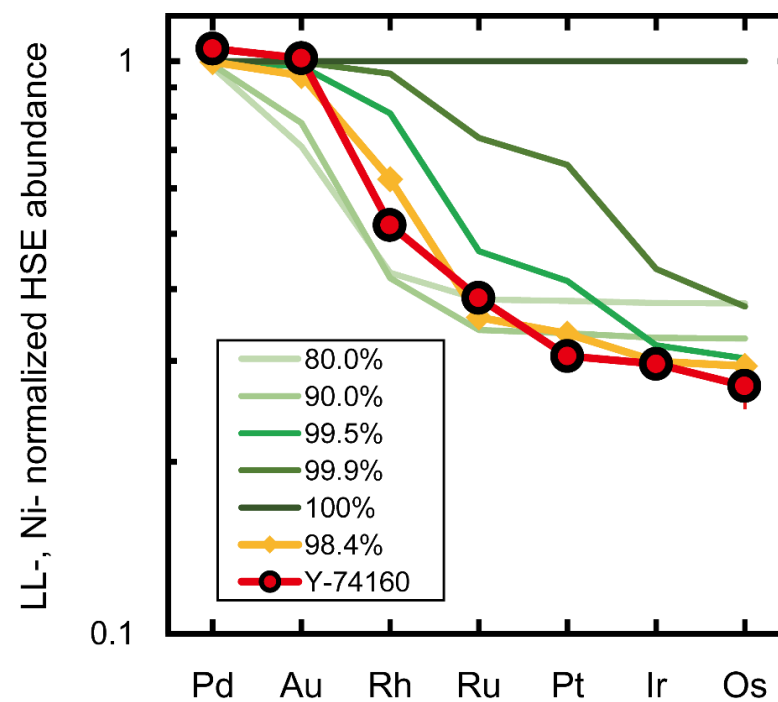


図 4.9 f 値を 28%に固定した時の F 値の変動による計算結果の変化

#### 4-2-2. 熱変成作用による Se と Zn 存在度の増減

Y-74160 やいくつかの衝突溶融を経験した普通コンドライトでは, Zn, Cd, In, Tl, Pb, Bi やアルカリ金属 (Rb, Cs) といった, 凝縮温度の比較的低い元素の減少が報告されている (Takeda et al., 1984; Yolcubal et al., 1997; Norman and Mittlefehldt, 2002 など). これらの元素が減少する理由として, 溶融による金属・硫化物相の分離や蒸発などが挙げられている. 対して, Huss et al. (2005) にて唯一タイプ 7 普通コンドライトである可能性があると主張されている LEW88663 (Mittlefehldt and Lindstrom, 2001) は風化や試料の不均一による僅かな親鉄・親銅元素の減少はあったが, 溶融や蒸発による元素の減少はなかったとされている. これは, 母天体内部における熱変成の結果, 全岩化学組成は変化しなかったためであると考えられている.

本研究で定量値を得ることができた元素のうち, 最も凝縮温度が低い元素は Se と Zn である (それぞれ 697°C, 726°C; Lodders, 2003). 2つの H7 コンドライト (Y-790960, A-880844) ではタイプ 3 から 6 の H コンドライトの平均値 (Wasson and Kallemeyn, 1988) と比較して, これら 2つの元素の減少は見られなかった. Kimura et al. (2014) では, Y-790960 は再結晶した鉱物組織を持ち, 角礫化や溶融の影響は見られず, タイプ 7 普通コンドライトに分類される可能性があるとされている. 本研究においても, Y-790960 には強親鉄性元素における部分溶融の影響や, 揮発性元素の減少は見られなかったため, タイプ 7 普通コンドライトに分類される可能性を支持する.

2つの LL7 コンドライトでは LL コンドライトの平均値 (Wasson and Kallemeyn, 1988) と比較して, Zn の減少は見られなかったが, Se ではタイプ 3 から 6 の Y-74160 では 49%, A-880933 では 65%の減少が確認された. さらに, 2つの LL7 コンドライト, いくつかの衝突溶融を経験した L コンドライト, 典型的な L コンドライトと LL コンドライトに対して, LL コンドライトの平均値で規格化した Zn と Se を図 4.10 にプロットした. 図 4.10 より, A-880933 の Se は典型的な LL コンドライトの範囲内であることがわかった. しかし, Y-74160 はより低い Se 存在度を示した. また, Y-74160 の文献値 (Takeda et al., 1984) や Shaw 隕石など強い熱変成作用を経験した L コンドライトは本研究の Y-74160 と同様に, Zn 存在度の変化はあまりなかったが, Se が本研究の Y-74160 以上に低い値を示した. ただし, LEW88663 は典型的な L コンドライトの範囲に非常に近い値を示した.

Y-74160 中の Se が減少した原因の 1 つとして地球上での風化の影響が考えられる. Dreibus et al. (1995) では, 地球上での風化がコンドライト中の S と Se に及ぼす影響が調べられている. その結果, 砂漠由来の普通コンドライトには Se の減少は風化の影響として確認されたが, 南極由来の普通コンドライトでは Se の減少は確認されなかった. Y-74160 は南極隕石であるため, Se の減少が風化によって起こったとは考えづらい. その他の原因として, 強い熱変成作用による蒸発や, 部分溶融による移動が考えられるが, Y-74160 の場合, 部分溶融による影響の方が大きいと考えられる. 4-2-1 節で議論したとおり, Y-74160 は金属・硫化物相の部分溶融によって, その一部を失っている. Se は親銅性が非常に強く, その殆ど

が硫化物相に取り込まれる。これに対して、Zn は親銅元素に分類されるが、Se に比べると親石性が強い。さらに、硫化物は普通コンドライトを加熱した際に、最も早く溶け始める鉱物の 1 つであるため (Feldstein et al., 2001), Y-74160 では Se だけが減少したと考えられる。衝突溶融を経験した L コンドライト (PAT91501, Chico 隕石) が Y-74160 と同様の傾向を示したことが、部分溶融による減少を支持する。PAT91501 は衝突溶融によって珪酸塩相と金属・硫化物相が著しく分離されている (Mittlefehldt and Lindstrom, 2001)。図 4.10 では PAT91501 の硫化物が完全に分離した後の珪酸塩相の値をプロットしている。Chico 隕石は比較的大きな隕石であり、溶融を経験した部分と経験していない部分がそれぞれ回収されている。図 4.10 では、溶融を経験していない部分は典型的な L コンドライトと同様の組成を示したが、溶融を経験した部分の組成は Y-74160 と同様に Se だけが減少するような傾向を示した。

以上のことから、Y-74160 の Se の減少は金属・硫化物相の部分溶融による影響であると考えられた。

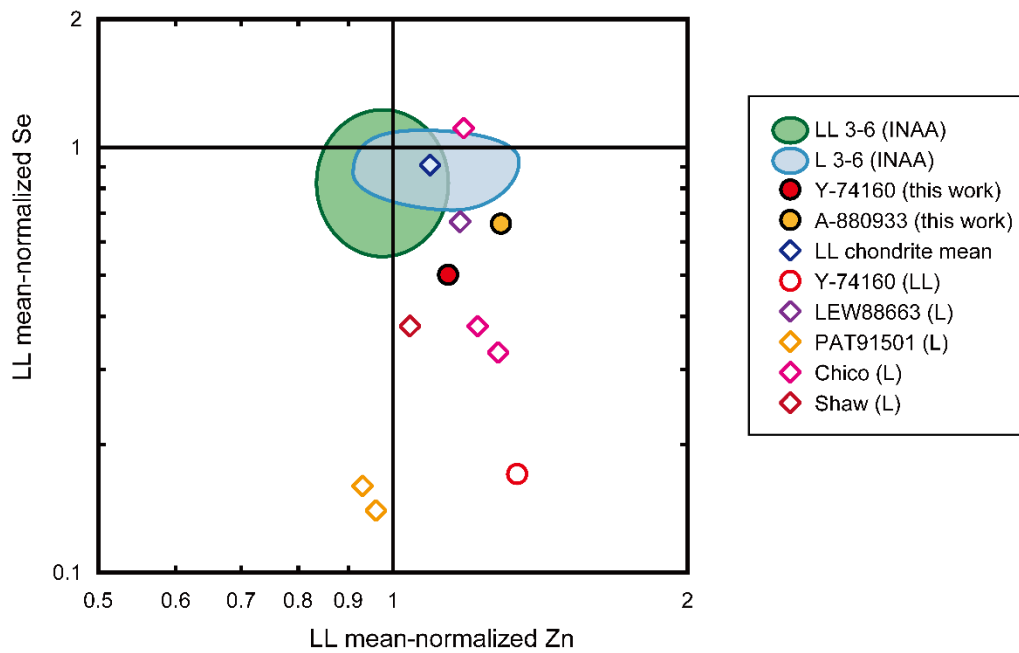


図 4.10 LL コンドライトの平均値で規格化した Zn, Se 存在度

L, LL 3-6 (INAA) : Kallemeyn et al. (1989)

L, LL chondrite mean : Wasson and Kallemeyn (1988)

Y-74160 : LL7, RNAA Takeda et al. (1984)

LEW88663 : L7, INAA Mittlefehldt and Lindstrom (2001)

PAT91501 : impact melt L, INAA Mittlefehldt and Lindstrom (2001)

Chico : impact melt L, RNAA Yolcubal et al. (1997)

Shaw : L7 or impact melt L, RNAA Takahashi et al. (1978b)

### 4-3. 親石元素

#### 4-3-1. CI コンドライトと Mg で規格化した希土類元素存在度パターン

##### 4-3-1-1. 試料の不均一性による希土類元素濃度の変化

図 3.3 に示した通り、本研究におけるタイプ 7 普通コンドライトはすべて Eu の負の異常と重希土類元素に富んでいるという特徴をもつ。希土類元素含有量に注目すると、A-880844 は Y-790960 よりも約 10% 高い希土類元素濃度を示した。ただし、A-880844 は約 20% 高い P 濃度をもつため、リン酸塩鉱物の不均一性による希土類元素濃度の変動であることがわかった。本研究において、このような不均一性は他の元素でも広く確認された（例：3-1 節での Cr など）。不均一性の影響を可能な限り小さくするため、図 3.3 では CI コンドライトと Mg で規格化を行った。P は Mg に比べて測定による定量値の誤差が大きいため、Mg の定量値を規格化に用いた。この規格化の結果、2 つの H7 コンドライトと A-880933 の希土類元素における相対標準偏差は 6% 以内に収まった。しかし、Y-74160 は Mg や P で規格化をしても、典型的な普通コンドライトよりも希土類元素が約 1.5 倍程度濃縮されていた（図 3.3）。このため、Y-74160 における希土類元素の濃縮は単純な試料の不均一では説明することができない。

##### 4-3-1-2. Eu の異常と斜長石の関係性

平衡普通コンドライトにおいて、多くの希土類元素はリン酸塩鉱物に濃縮されるが、珪酸塩にも分布している。特に、Eu は斜長石に濃縮され、非常に大きな Eu の正の異常を示す（Curtis and Schmitt, 1979; Allen and Mason, 1973 など）。そのため、衝突溶融を経験した普通コンドライトが Eu の負の異常を示した場合、部分溶融によって斜長石を失ったと説明されることが多い（Nakamura and Okano, 1985 など）。また、このような説明は隕石の加熱実験において斜長石が他の珪酸塩よりも早く溶融することとも一致する（Jurewicz et al., 1995; Feldstein et al., 2001）。このような理由から図 4.11 には本研究の 4 つのタイプ 7 普通コンドライトと衝突溶融を経験した LL コンドライトに対して、Eu 異常の大きさ ( $Eu/Eu^*$ ) と斜長石の主要元素である Al と Na の平均値をプロットした。その結果、本研究の A-880844, Y-790960, A-880933 と衝突溶融を経験した LL コンドライトは同一の傾向で表すことができた。このことから A-880844, Y-790960, A-880933 は斜長石の主要元素が他の LL コンドライトよりも低い上に、Eu の負の異常が大きいため、希土類元素存在度パターンは斜長石の減少によって説明することができることがわかった。これに対して、Y-74160 は Eu の負の異常が 4 つのタイプ 7 普通コンドライトの中で最も大きいにも関わらず、Na や Al も Mg に対して約 30% 高い値を示した。そのため、Y-74160 の希土類元素存在度パターンは単純に斜長石の減少だけでは説明することができない。



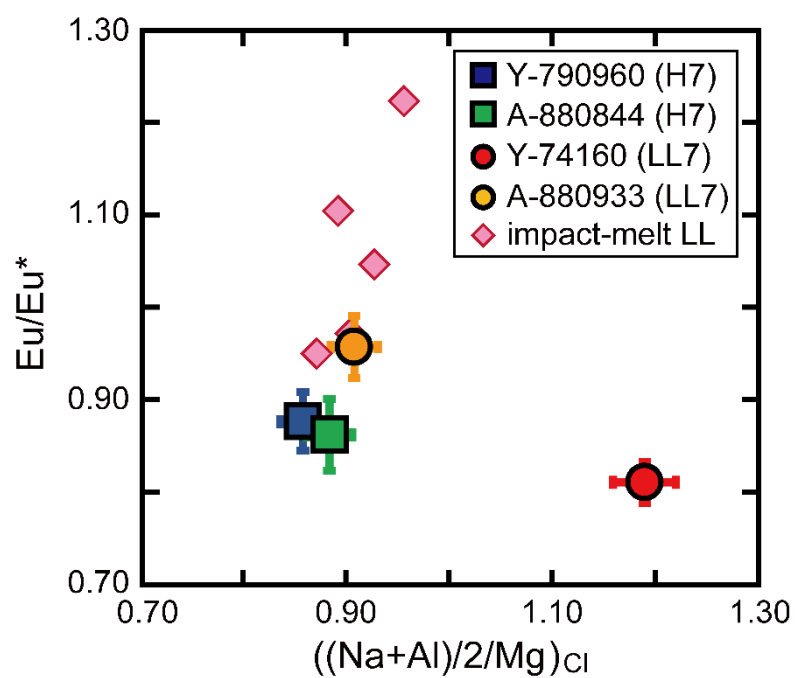


図 4.11 CI コンドライトと Mg で規格化した Na と Al の平均値に対する  $\text{Eu}/\text{Eu}^*$   
 $(\text{Eu}^* = \sqrt{\text{Sm} \times \text{Gd}})$

Impact-melt LL は衝突溶融を経験した LL コンドライト

(Y-790143, Y-790345, Y-790519, Y-790723, Y-790964; Fukuoka and Ikeda, 1983; Okano et al., 1990)

#### 4-3-2. Y-74160 の希土類元素存在度パターン

##### 4-3-2-1. 衝突溶融を経験した普通コンドライトや始原的エコンドライトとの類似性

Y-74160 の希土類元素存在度パターンはコンドライトとしては非常に大きな負の Eu 異常と滑らかに中希土類元素に富むようなパターンを示した (図 3.3). このようなパターンは衝突溶融を経験した普通コンドライトや始原的エコンドライトにおいて、部分溶融の影響を受けた結果作られた希土類元素存在度パターンであると報告されている.

衝突溶融を経験した LL コンドライトである Y-790964 (Nakamura and Okano, 1985; Okano et al., 1990) は Y-74160 と類似した希土類元素存在度パターンを示すが、Y-74160 よりも低い希土類元素濃度と小さな負の Eu 異常をもつ. Nakamura and Okano (1985) ではこの希土類元素存在度パターンは斜長石の減少によって説明されている. また、acapulcoite である MET01195, MET01198, MET01244, Y-74063 (Hidaka, 2013; Torigoe et al., 1993) も Y-74160 のような希土類元素存在度パターンをもつ. しかし、これら 4 つの始原的エコンドライトは図 4.11 で衝突溶融を経験した LL コンドライト、本研究の 3 つのタイプ 7 普通コンドライトと同じ傾向を示した. 特に最も大きな Eu の負の異常をもつ MET01198 ( $\text{Eu}/\text{Eu}^* = 0.71$ ) は Mg と比較して Na と Al が大きく欠乏していた ( $(\text{Na}+\text{Al})/2/\text{Mg} = 0.78$ ). このため、Y-74160 はこれらの隕石と似たような希土類元素存在度パターンを示したが、同じ理由でこのパターンを説明することができない.

##### 4-3-2-2. 親石不適合元素の濃縮

Y-74160 は希土類元素だけでなく、多くの親石元素が濃縮されている (図 3.1). これらの元素は LL コンドライトの平均値 (Wasson and Kallemeyn, 1988) より 10~70% 高く、元素によって濃縮の程度が異なる. また、Ni と Se から算出した Y-74160 が失った金属相と硫化物相の割合はそれぞれ 48.1% と 49.7% であった. しかし、LL コンドライトは全岩におけるこれらの鉱物の割合がそれぞれ 3.6 wt% と 5.8 wt% (Jarosewich, 1990) しかないため、全岩質量に対する金属・硫化物相の合計損失は 4.6 wt% だった. そのため金属・硫化物相の損失分だけでは、親石元素の濃縮は説明できない.

図 4.12 には、H コンドライトと LL コンドライトそれぞれの平均値と Mg で規格化した親石元素存在度を右から左にかけて珪酸塩の液相に取り込まれやすくなる順 (より不適合元素になる順) にプロットした. 規格化した普通コンドライトの平均値とは別に、様々な文献値 (Jarosewich, 1990; Kallemeyn et al., 1989; Masuda et al., 1973; Nakamura, 1974; Evensen et al., 1978; Shinotsuka et al., 1995; Dauphas and Pourmand, 2015) による普通コンドライトの平均値を算出し、 $1\sigma$  の標準偏差を合わせて示した (図 4.12 の H, LL mean とそのエラーバー). 2 つの H7 コンドライトと A-880933 はそれぞれの普通コンドライトの平均値と概ね一致した. また、図 4.11 で示したように、Al は平均値よりも僅かに低い値を示した. Y-74160 中の多くの親石元素は Mg よりも濃縮されていた. 特に、希土類元素や Ti, Ca は LL コンドライトの平均値よりも 1.5 倍以上高かった. しかし、P は典型的な LL コンドライトの不均

一の範囲内だった。また、K や Al は LL コンドライトの平均値よりも 1.3 倍程度濃縮されていたが、他の不適合親石元素に比べると低かった。ただし Y-74160 に対する本研究とその先行研究は、Mg や Al, Na といった主要元素においても非常に不均一が大きい試料であることを示唆している（表 4.2）。

これらのことを踏まえて、Y-74160 における希土類元素存在度パターンや不適合親石元素の濃縮の原因として考えられる可能性を考察した。

#### 4-3-2-3. Y-74160 の希土類元素存在度パターンの原因として考えられる可能性

Y-74160 における単純な斜長石の損失では説明できなかった、希土類元素存在度パターンや不適合親石元素の濃縮を説明するため、以下の 5 つの仮説を検証した。

- (1) 衝突物質の混入
- (2) 斜長石のガラス化
- (3) Jadeite（翡翠輝石）の形成
- (4) 珪酸塩メルト（輝石＞斜長石）の混入
- (5) 溶融したリン酸塩鉱物への希土類元素の濃縮

それぞれの仮説について、詳しく述べる。

##### (1) 衝突物質の混入

Nakamura et al. (1990) では、強く分別された希土類元素存在度パターンをもつ Hedjaz 隕石（L コンドライト）について報告されている。Hedjaz 隕石は希土類元素が非常に不均一に分布しており、約 100~200 mg を用いた全岩分析においても、異なる希土類元素組成を示した。また、そのうちの 1 つの試料の希土類元素存在度パターンはグループ 2 の CAI に特徴的な軽希土類元素に富んだパターンだった。この希土類元素組成は天体衝突時に、衝突した物質が混入したという考えかたによって説明された。

Y-74160 にも同様に希土類元素濃度が高い CAI のような物質が衝突によって混入した可能性を考えると、P 濃度が平均的な LL コンドライトと変わらず、Ca や Al と希土類元素が高い濃度を示すことを説明できる。しかし、CAI は初期凝縮物であり、Y-74160 がもつようなめらかな希土類元素存在度パターンを示すものはない。また、衝突による熱変成作用によって、元の LL コンドライト母天体と衝突物質が完全に溶融し混ざり合うとは考えにくい。したがって、衝突物質の混入では Y-74160 の高い希土類元素濃度を説明することができるが、そのパターンを説明することができない。

##### (2) 斜長石のガラス化

Leedey 隕石（L6）の加熱実験では、どの加熱時間（1 時間、3, 7, 21 日）においても希土類元素に富んだ（2-20×CI）ガラス質の物質が形成された（Feldstein et al., 2001）。このガラス

質の物質は斜長石、単斜輝石、リン酸塩鉱物が混ざり合ったものと考えられた。1時間加熱の時のみ、リン酸塩鉱物由来の負の Eu 異常をもつガラス物質 (6D in Feldstein et al., 2001) が形成され、その後はガラス物質を形成する斜長石の寄与率の増加に伴い正の Eu 以上をもつようになる。仮に、負の Eu 異常をもつようなガラス物質が強い熱変成作用によって形成され、Y-74160 に取り込まれたとすると、希土類元素と Al や Na のような長石由来の元素の濃縮が説明できる。ただし、Feldstein et al. (2001) において唯一、負の Eu 異常をもつガラス物質 (6D) は他のガラス質と比べて高い P 濃度を示し、加熱前における Leedey 隕石中のリン酸塩鉱物の不均一によってこのようなガラス物質が形成されたと説明されている。このガラス物質では相対的に他のガラスに比べてリン酸塩鉱物由来の元素濃度が高く、斜長石由来の元素は少ないため、相対的に低い Al 含有量をもつ。このように、Leedey 隕石の加熱によって得られたガラス物質の希土類元素存在度パターンは加熱前の物質のリン酸塩鉱物と斜長石の比によって左右されてしまうため、図 4.11 で示されるような Eu 異常と主要元素の不一致を説明することができない。

### (3) Jadeite (翡翠輝石) の形成

Jadeite (翡翠輝石) とは  $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$  の組成式で表される単斜輝石の一種である。Jadeite は通常、地球の変成岩中に存在する鉱物であり、コンドライトが形成されるような条件下では形成されない。しかし、コンドライトが衝突変成のような高温・高圧条件下に置かれた時、長石の一種である albite (曹長石:  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ ) が jadeite に変化することが実験的 (Kubo et al., 2009) にも、衝突変成を受けた普通コンドライト中 (Miyahara et al., 2013; Ozawa et al., 2014) にも報告されている。

Y-74160 中の albite が衝撃変成によって jadeite に変化したとすると、Al や Na が減少することなく、斜長石を損失することが可能になる。このようなことが起こったとすると、図 4.11 における Eu 異常と Al, Na の不一致を説明することができる。さらに、先行研究における Y-74160 の鉱物比 (Takeda et al., 1984) は、カンラン石は典型的な LL コンドライトと同程度、輝石は多かった。Jadeite の形成はこの鉱物比の結果とも一致する。しかしながら、Miyahara et al. (2013) で報告されている普通コンドライト中の jadeite は、衝撃変成によって形成された vein の中で小さな結晶 (最大 20  $\mu\text{m}$  程度) としてでしか発見されておらず、全岩化学組成に影響を与えられるほど大量に形成されているわけではない。そのため、jadeite の形成によって Y-74160 の全岩化学組成を説明することは困難であると結論づけた。

### (4) 珪酸塩メルト (輝石 > 斜長石) の混入

Y-74160 は親石不適合元素に富んでいるが、Al や Na, K は他の親石不適合元素に比べて相対的に低い濃度を示した (図 4.12)。また、P 濃度は典型的な LL コンドライトと同程度だったため、Y-74160 のリン酸塩鉱物の絶対量は強い熱変成作用の前後でほとんど変化しなかったと考えられる。リン酸塩鉱物の量が一定であると仮定して、Ca/Al 比に対する Sm/Eu

比をプロットした (図 4.13). その結果, 図 4.13 では図 4.11 とは異なり, Y-74160 を他の 3 つのタイプ 7 普通コンドライトと同様の傾向で表すことができた.

リン酸塩鉱物は普通コンドライトにおいて最も Eu 以外の希土類元素を保持する鉱物であるが, 次に希土類元素を多く保持する鉱物は単斜輝石である. また, 斜長石は Eu をよく保持する. Y-74160 の P 濃度が変化していないことから, リン酸塩鉱物の量が一定であると仮定すると, Ca/Al 比と Sm/Eu 比は Ca-rich な輝石と斜長石との比を反映していると言える. 2 つの H7 コンドライトと A-880933 は斜長石を損失しているため, Al と Eu 濃度が低くなり, Ca/Al 比と Sm/Eu 比がそれぞれ典型的な普通コンドライトよりも大きくなる. また, 衝突溶融を経験した LL コンドライトも同様の理由で Ca/Al 比と Sm/Eu 比が変化する. Leedey 隕石の加熱によって形成されたガラス物質 (Feldstein et al., 2001) は Leedey 隕石中の斜長石とリン酸塩鉱物によって主に構成されている. どの加熱時間においても, 斜長石とリン酸塩鉱物はほぼすべてガラス物質に取り込まれている. そのため, 加熱実験によって得られたガラス物質は長石に富み, 低い Ca/Al 比と Sm/Eu 比をもつ. 加熱実験が長くなると, 単斜輝石もガラス物質に含まれていくため, 典型的な全岩普通コンドライトの組成に近づいていく. そして, Y-74160 は Ca, Al, Sm, Eu の濃度はそれぞれ典型的な普通コンドライトよりも高いため, Ca-rich な輝石と斜長石の絶対量は多いはずである. しかし, 輝石の方が斜長石よりも多く存在 (質量比) するために, 高い Ca/Al 比と Sm/Eu 比をもつと考えられる.

このように, 図 4.13 から Y-74160 の元素組成は斜長石よりも Ca-rich な輝石に富むような珪酸塩メルトが混入した結果であると考えることができる. これは, 輝石が多い鉱物比の結果 (Takeda et al., 1984) とも一致する. また, 表 4.2 に示されるような不均一が非常に大きな試料であることも説明することができる. ただし, 斜長石よりも輝石に富むメルトがどのように生成されるかについては, 未だ検討中であり, 今後議論していかなければならない.

#### (5) 溶融したリン酸塩鉱物への希土類元素の濃縮

典型的な LL コンドライトに比べて 1.5 倍程度濃縮している Y-74160 中の希土類元素濃度を説明する別のアプローチとして, 珪酸塩鉱物とリン酸塩鉱物がどちらも溶融した後, 再結晶する際に希土類元素がリン酸塩鉱物へ濃縮する可能性を考察した.

Prowatke and Klemme (2006) では模擬試料の珪酸塩メルトから生成されたリン酸塩鉱物 (apatite) に取り込まれる微量元素の分配係数を調べた結果がまとめられている. 生成した apatite の希土類元素存在度パターンは, 模擬試料の組成によって僅かに変化するが, どの結果も Y-74160 に似た中希土類元素に富んだパターンを示した. さらにすべての希土類元素の分配係数は 1 以上である (apatite に濃縮される) のに対して, Th と U の分配係数はほとんどの場合で 1 以下になる. これは, Y-74160 で希土類元素は濃縮されているにも関わらず, Th と U は他の普通コンドライトと同程度の濃度であること (図 3.3) と一致する. このようなリン酸塩鉱物への希土類元素の濃縮を確かめるためには, 鉱物分離や局所分析によってリン酸塩鉱物中の希土類元素を測定することが必要である.

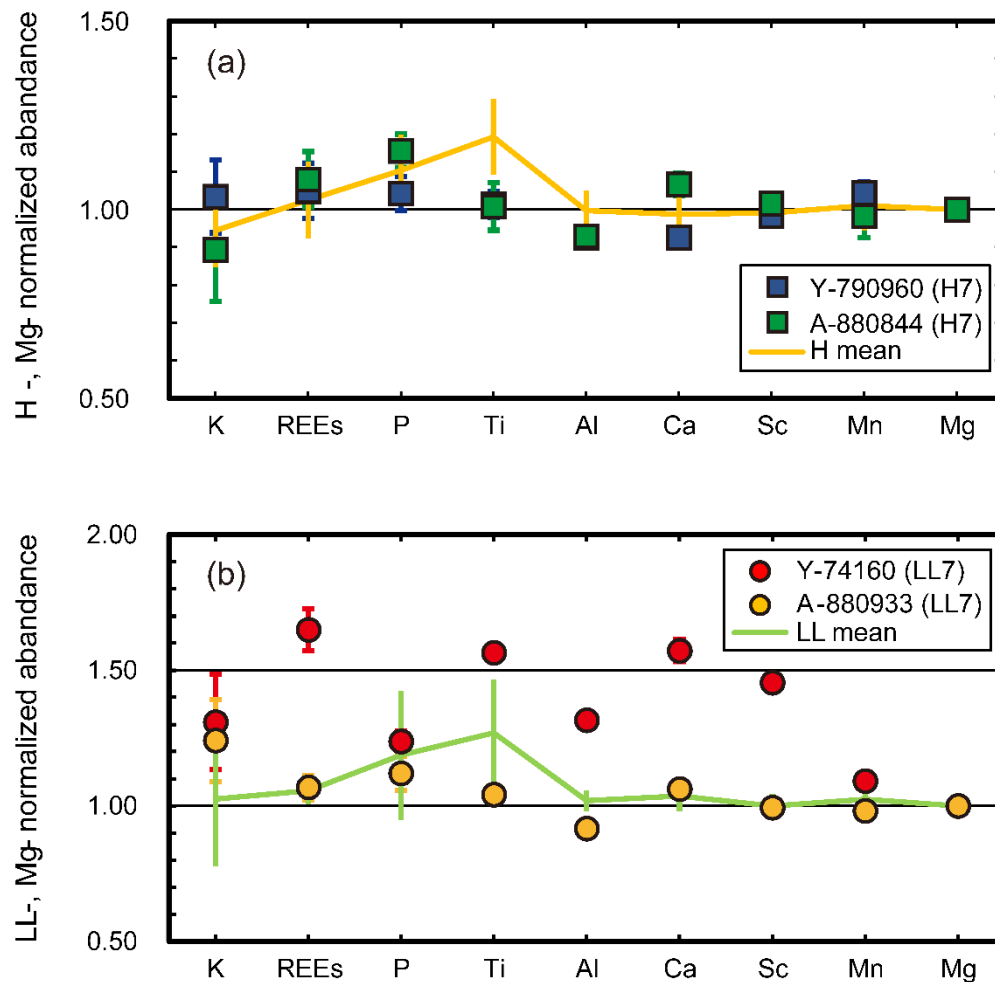


図 4.12 普通コンドライトの平均値と Mg で規格化した親石元素存在度

右から左にかけて珪酸塩の液相に取り込まれやすくなる順に元素を並べた。

(a) H コンドライト, (b) LL コンドライトの平均値でそれぞれ規格化した。

Normalize value : Wasson and Kallemeyn (1988)

H, LL mean : Masuda et al. (1973), Nakamura (1974), Evensen et al. (1978), Shinotsuka et al. (1995),

Dauphas and Pourmand (2015) for REEs

Jarosewich (1990), Kallemeyn et al. (1989) for other elements

表 4.2 Y-74160 の本研究結果と文献値の主要元素における比較

		This work	INAA <sup>a</sup>	wet chem. <sup>b</sup>
TiO <sub>2</sub>	%	0.146	0.36	0.14
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%	2.84	2.0	2.81
FeO <sup>c</sup>	%	21.9	22.5	19.67
MnO	%	0.335	0.39	0.35
MgO	%	24.4	27.0	28.21
CaO	%	2.75	1.6	2.3
Na <sub>2</sub> O	%	1.27	0.92	1.06
K <sub>2</sub> O	%	0.120		0.08
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	%	0.234		0.20
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%	0.560	0.558	0.60
Ni	%	0.529	0.673	0.09

<sup>a</sup> Fukuoka and Ikeda (1983)

<sup>b</sup> Takeda et al. (1984)

<sup>c</sup> 全岩の Fe を FeO として計算した.

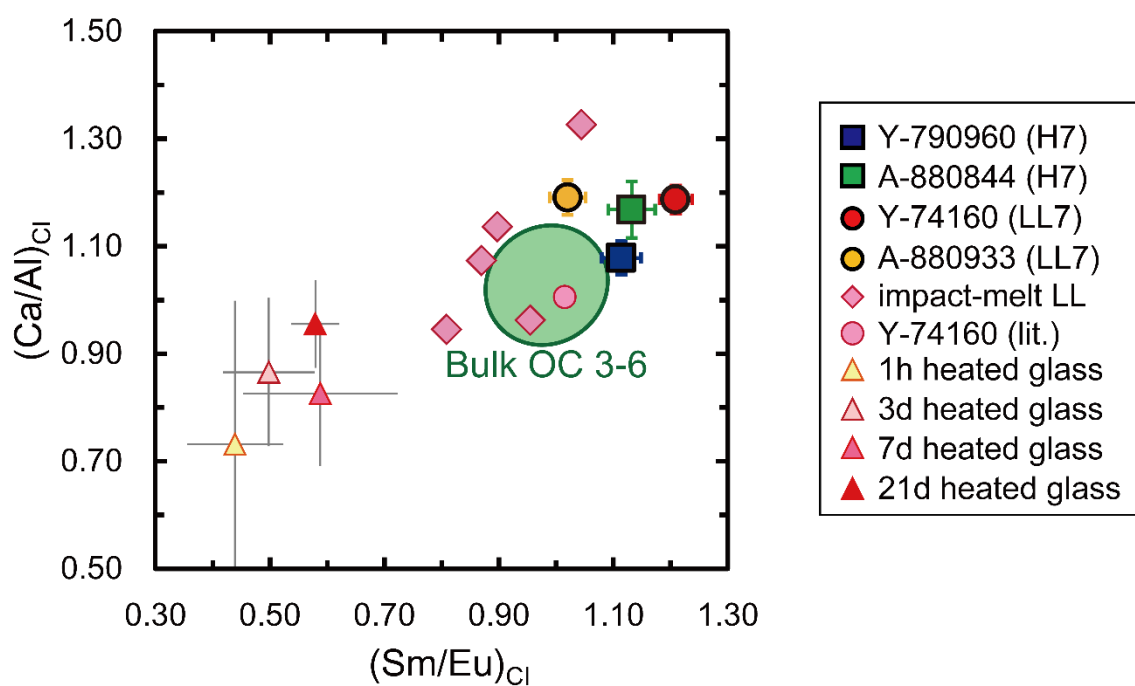


図 4.13 輝石/長石比の増減による Eu 異常変化

Bulk OC 3-6 : Kallemeyn et al. (1989)

Impact-melt LL は衝突溶融を経験した LL コンドライト

(Y-790143, Y-790345, Y-790519, Y-790723, Y-790964; Fukuoka and Ikeda, 1983)

Y-74160 (lit.) : Fukuoka and Ikeda (1983)

Heated glass は加熱された Leedey 隕石に形成したガラス物質 (Feldstein et al., 2001)



#### 4-3-3. C.I.P.W.ノルムの計算による鉱物比の算出

C.I.P.W.ノルムとは、火成岩の化学組成を無水のマグマから低圧条件下で結晶化する代表的な鉱物種の量比で表したものである。この鉱物種はノルム鉱物や標準鉱物とよばれ、実際に火成岩を構成している鉱物より化学組成は単純化されている。火成岩の理想的な鉱物組成を求め、それを元にして火成岩を分類する方法として、Cross, Iddings, Pirsson, Washington によって提案されたことから、C.I.P.W.ノルムという。

C.I.P.W.ノルムは地球の火成岩に対する分類として用いられてきたが、McSween et al. (1991) は普通コンドライトに対して応用し、全岩化学組成から各隕石の鉱物比を算出した。コンドライトには火成岩とは異なり、金属や硫化物鉱物が存在するため McSween et al. (1991) では以下の手順によって C.I.P.W.ノルムの計算が行われた。

- (1) 全岩化学組成から、金属と硫化物分の組成を差し引く。
- (2) C.I.P.W.ノルムの計算理論を用いて、金属と硫化物を除いた無水ノルムを算出する。
- (3) 金属と硫化物分を戻し、鉱物量の合計が 100%になるように再計算する。

このような普通コンドライトの C.I.P.W.ノルムの計算を、本研究のタイプ 7 普通コンドライトに対しても行った。ただし、本研究の Fe は全量の Fe しか定量できていないため、Ni と Se から金属、硫化物の質量をそれぞれ普通コンドライトの平均組成を用いて (Wasson and Kallemeyn, 1988; Jarosewich, 1990) 算出し、珪酸塩・金属、硫化物相に存在する Fe 量を見積もった。さらに、本研究では Si の定量はしていないため、金属・硫化物分の組成を差し引いた後、Si 以外の計算に必要な主要元素 (Ti, Al, Fe, Mn, Mg, Ca, Na, K, P, Cr, Ni) から算出した。

本研究の 4 つのタイプ 7 普通コンドライトに対する C.I.P.W.ノルム計算による鉱物比の結果を McSween et al. (1991) に記載されている普通コンドライトの平均 (Jarosewich (1990) の全岩化学組成から算出) と合わせて表 4.3 に示した。また、表 4.4 には珪酸塩のみを比較するため、珪酸塩の総量を 100%としたときの、各珪酸塩の割合を示した。McSween et al. (1991) における普通コンドライトの平均鉱物比は X 線解析 (XRD) によって求められた平均鉱物比 (Dunn et al., 2010) とはある程度の差異があるため、C.I.P.W.ノルムによって計算された鉱物比が絶対的な鉱物比を示しているとは言い切れない。しかしながら、同じ手法で計算したタイプ 7 普通コンドライトと普通コンドライトの平均鉱物比の比較は可能である。

2 つの H7 コンドライト (Y-790960, A-880844) と A-880933 はそれぞれの普通コンドライトの平均よりも珪酸塩鉱物における長石の割合が低かった (表 4.4)。これは、図 4.11 における考察と一致する。また、Y-74160 は単斜輝石と長石がともに LL コンドライトの平均よりも高く、それぞれ 1.50 倍、1.21 倍だった。単斜輝石と長石のどちらも典型的な LL コンドライトよりも高いが、単斜輝石の方がより多く存在していることは図 4.13 における考察と一致した。

表 4.3 本研究のタイプ 7 普通コンドライトにおける C.I.P.W.ノルム計算結果

wt[%]	This work Y-790960 (H7)	This work A-880844 (H7)	This work Y-74160 (LL7)	This work A-880933 (LL7)	McSween (1991) H mean Norm	McSween (1991) LL mean Norm
カンラン石	30.13	41.45	48.58	59.36	35.04	51.92
斜方輝石	32.93	21.88	23.99	16.00	26.15	21.44
単斜輝石	4.04	5.08	8.47	6.14	4.11	5.34
長石	8.89	9.50	13.16	10.29	9.56	10.27
クロマイト	0.67	0.74	0.83	0.82	0.76	0.80
トロイライト	5.35	5.32	3.03	3.64	5.47	5.85
金属相	17.23	15.13	1.13	3.01	18.02	3.59
リン灰石 (apatite)	0.59	0.71	0.55	0.54	0.65	0.54
チタン鉄鉱	0.19	0.20	0.30	0.21	0.23	0.25
Total	100.0	100.0	100.0	100.0	99.99	100.0

カンラン石 :  $2(\text{Mg, Fe})\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ , 斜方輝石 :  $(\text{Mg, Fe})\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ , 単斜輝石 :  $\text{CaO} \cdot (\text{Mg, Fe})\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ , 長石 : orthoclase ( $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ ) + albite ( $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ ) + anorthite ( $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ), クロマイト :  $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ , トロイライト :  $\text{FeS}$ , 金属相 :  $\text{Fe} + \text{Ni}$ , リン灰石 :  $3(\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5)\text{CaF}_2$ , チタン鉄鉱 :  $\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2$ . それぞれノルム鉱物であるため, 理想的な組成を示している.

表 4.4 C.I.P.W.ノルム計算によるタイプ 7 普通コンドライトの珪酸塩鉱物比

wt[%]	This work Y-790960 (H7)	This work A-880844 (H7)	This work Y-74160 (LL7)	This work A-880933 (LL7)	McSween (1991) H mean Norm	McSween (1991) LL mean Norm
カンラン石	39.64	53.20	51.57	64.67	46.81	58.36
斜方輝石	43.34	28.09	25.46	17.43	34.93	24.10
単斜輝石	5.32	6.52	8.99	6.69	5.49	6.00
長石	11.70	12.19	13.97	11.21	12.77	11.54
Total	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0

各鉱物の組成は表 4.3 参照.

## 5. 結論

2つの H7 コンドライト (Y-790960, A-880844) と 2つの LL7 コンドライト (Y-74160, A-880933) において, 40 元素 (Na, Mg, Al, P, K, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, As, Se, Ru, Rh, Pd, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Os, Ir, Pt, Au, Th, U) の定量値を得ることができた. これらのタイプ 7 普通コンドライトは概ねタイプ 3~6 の普通コンドライトと同様の元素組成を示した.

2つの H7 コンドライトと A-880933 は典型的な普通コンドライトと同様にフラットな強親鉄性元素存在度パターンを示した. A-880844 と A-880933 は鉱物観察による先行研究によってそれぞれ H5-6, LL4-6 に再分類されたことと一致した. 再結晶したような鉱物組織をもつ Y-790960 には, 強親鉄性元素存在度パターンに部分溶融の影響や, 凝縮温度が低い Zn や Se の減少が確認されなかった. この結果は Huss et al. (2005) にて主張されているタイプ 7 普通コンドライトの特徴に当てはまる. Y-74160 は典型的な LL コンドライトと比較して親鉄元素の含有量が著しく低く, その強親鉄性元素存在度パターンは FeNi-FeS 共晶による部分溶融モデル計算によって説明することができた. 部分溶融モデル計算より, Y-74160 では金属・硫化物相の部分溶融が起こり, 液相と固相が完全に分離せずに, 一部の液相と固相が混ざり合ったまま再び固化したことが示唆された. このことから, Y-74160 は非常に短い時間で加熱・冷却が起こったと考えられ, 衝突溶融によって形成されたことを支持する.

すべてのタイプ 7 普通コンドライトにおいて, 希土類元素存在度パターンは負の Eu 異常を示した. 2つの H7 コンドライトと A-880933 では, この Eu 異常を斜長石の減少によって説明することができた. Y-74160 は希土類元素や, Na, Al を含む不適合親石元素が 1.5 倍程度濃縮されていたことから, Eu の負の異常を斜長石の減少だけでは説明できなかったが, Ca-rich な輝石が斜長石よりも選択的に増加していたことがわかった. Y-74160 の希土類元素存在度パターンは 1 つの要因によるものではなく, 熱変成作用によるリン酸塩鉱物への希土類元素の濃縮など様々な要因によるものであると考えられる.

## 6. 謝辞

本研究に関して、多大なるご指導ご鞭撻を頂きました首都大学東京大学院 理工学研究科 分子物質化学専攻、海老原充教授に厚く御礼申し上げます。研究室に在籍した3年間で研究内容だけでなく、数多くのことを学びとることができました。また、本論文をご精読頂きました同専攻、竹川暢之教授ならびに大浦泰嗣准教授に深く感謝致します。

本研究を進めるにあたり、日ごろから実験指導や助言を通じて多くの知識や示唆を頂いた白井直樹助教に感謝の意を表します。日々の研究室における学生生活を通じて、大変お世話になりました宇宙化学研究室の皆様に感謝申し上げます。

## 7. 参考文献

- Allen R. O. and Mason B. (1973) Minor and trace elements in some meteoritic minerals. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **37**, 1435-1456.
- Anders E. and Grevesse N. (1989) Abundances of the elements: Meteoritic and solar. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **53**, 197-214.
- Asoh K. and Ebihara M. (2013) Precise determination of trace amounts of phosphorus in geological samples by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry with ion-exchange separation. *Anal. Chim. Acta*. **779**, 8–13.
- Barrat J. A., Yamaguchi A., Greenwood R. C., Bohn M., Cotton J., Benoit M. and Franchi I. A. (2007) The Stannern trend eucrites: Contamination of main group eucritic magmas by crustal partial melts. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **71**, 4108-4124.
- Barrat J. A., Yamaguchi A., Greenwood R. C., Benoit M., Cotton J., Bohn M. and Franchi I. A. (2008) Geochemistry of diogenites: Still more diversity in their parental melts. *Meteorit. Planet. Sci.* **43**, 1759-1775.
- Barrat J. A., Zanda B., Moynier F., Bollinger C., Liorzou C. and Bayon G. (2012) Geochemistry of CI chondrites: Major and trace elements and Cu and Zn isotopes. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **83**, 79-92.
- Bayon G., Birot D., Bollinger C. and Barrat J. A. (2011) Multi-element determination of trace elements in natural water reference materials by ICP-SFMS after Tm addition and iron co-precipitation. *Geostand. Geoanal. Res.* **35**, 145–153.
- Becker H., Horan M.F., Walker R.J., Gao S., Lorand J.-P. and Rudnick R.L. (2006) Highly siderophile element composition of the Earth's primitive upper mantle: Constraints from new data on peridotite massifs and xenoliths. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **70**, 4528-4550.
- Brandon A. D., Humayun M., Puchtel I. S. and Zolensky M. E. (2005) Re-Os isotopic systematics and platinum group element composition of the Tagish Lake carbonaceous chondrite. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **69**, 1619-1631.
- Chabot N. L. and Jones J. H. (2003) The parameterization of solid metal-liquid metal partitioning of siderophile elements. *Meteorit. Planet. Sci.* **38**, 1425-1436.
- Chabot N. L., Saslow S. A., McDonough W. F. and Jones J. H. (2009) An investigation of the behavior of Cu and Cr during iron meteorite crystallization. *Meteorit. Planet. Sci.* **44**, 505-519.
- Curtis D. B. and Schmitt R. A. (1979) The petrogenesis of L-6 chondrites: insights from the chemistry of minerals. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **43**, 1091-1103.
- Dauphas N. and Pourmand A. (2011) Hf-W-Th evidence for rapid growth of Mars and its status as a planetary embryo. *Nature* **473**, 489-492.

- Dauphas N. and Pourmand A. (2015) Thulium anomalies and rare earth element patterns in meteorites and Earth: Nebular fractionation and the nugget effect. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **163**, 234-261.
- Davis A. M. (2006) Volatile Evolution and Loss. In *Meteorites and the Early Solar System II* (eds. D. S. Lauretta and H. Y. McSween). Univ. Arizona Press, Tucson, pp. 295-307.
- Dennison J. E. and Lipschutz M. E. (1987) Chemical studies of H chondrites. II: Weathering effects in the Victoria Land, Antarctic population and comparison of two Antarctic populations with non-Antarctic falls. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **51**, 741-754.
- Dodd R. T. (1981) *Meteorites: A Petrologic-Chemical Synthesis*. Cambridge Univ., Cambridge, U.K. 368 pp.
- Dodd R. T., Grover J. E. and Brown G. E. (1975) Pyroxenes in the Shaw (L-7) chondrite. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **39**, 1585-1594.
- Dreibus G., Palme H., Spettel B. and Wanke H. (1995) Sulfur and selenium in chondritic meteorites. *Meteoritics* **30**, 439-445.
- Dunn T. L., Cressey G., McSween H. Y. Jr. and McCoy T. J. (2010) Analysis of ordinary chondrites using powder X-ray diffraction: 1. Modal mineral abundances. *Meteorit. Planet. Sci.* **45**, 123-134.
- Evensen N. M., Hamilton P. J. and O'Nions R. K. (1978) Rare-earth abundance in chondritic meteorites. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **42**, 1199-1212.
- Feldstein S. N., Jones R. H. and Papike J. J. (2001) Disequilibrium partial melting experiments on the Leedey L6 chondrite: Textural controls on melting processes. *Meteorit. Planet. Sci.* **36**, 1421-1441.
- Fischer-Gödde M., Becker H. and Wombacher F. (2010) Rhodium, gold and other highly siderophile element abundances in chondritic meteorites. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **74**, 356-379.
- Friedrich J. M., Perrotta G. C. and Limura M. (2014) Compositions, geochemistry, and shock histories of recrystallized LL chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **139**, 83-97.
- Fukuoka T. and Ikeda K. (1983) Chemical compositions of highly metamorphosed Yamato LL chondrites. *Antarctic Meteorites VIII*. Nat Inst. Polar Res., Tokyo. pp. 51-52 (abstr.).
- Göpel C., Manhès G. and Allègre C. J. (1994) U-Pb systematics of phosphates from equilibrated ordinary chondrites. *Earth Planet. Sci. Lett.* **121**, 153-171.
- Hidaka Y. (2013) Partial melting processes on the primitive achondrite parent bodies from a viewpoint of chemical composition. Ph.D. dissertation, Tokyo Metropolitan University.
- Horan M. F., Walker R. J., Morgan J. W., Grossman J. N. and Rubin A. E. (2003) Highly siderophile elements in chondrites. *Chem. Geol.* **196**, 5-20.

- Huss G. R., Rubin A. E. and Grossman J. N. (2006) Thermal Metamorphism in Chondrites. In *Meteorites and the Early Solar System II* (eds. D. S. Lauretta and H. Y. McSween). Univ. Arizona Press, Tucson, pp. 567–586.
- Jarosewich E. (1990) Chemical analyses of meteorites: A compilation of stony and iron meteorite analyses. *Meteoritics* **25**, 323-337.
- Jarosewich E., Clarke R. S. J. and Barrows J. N. E. (1987) The allende meteorite reference sample. *Smithson. Contrib. Earth Sci.* **27** (1).
- Jochum K. P. (1996) Rhodium and other platinum-group elements in carbonaceous chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **60**, 3353-3357.
- Jurewicz A. J. G., Mittlefehldt D. W. and Jones J. H. (1995) Experimental partial melting of the St. Severin (LL) and Lost City (H) chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **59**, 391-408.
- Kallemeyn G. W. and Wasson J. T. (1981) The compositional classification of chondrites – I. The carbonaceous chondrite group. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **45**, 1217-1230.
- Kallemeyn G. W., Rubin A. E., Wang D. and Wasson J. T. (1989) Ordinary chondrites: Bulk compositions, classification, lithophile-element fractionations, and composition-petrographic type relationships. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **53**, 2747-2767.
- Khan R. (2015) Chemical characteristics of R chondrites : Implications for nebular and parent body processes. Ph.D. dissertation, Tokyo Metropolitan University.
- Khan R., Shirai N. and Ebihara M. (2015a) Chemical characteristic of R chondrites in the light of P, REEs, Th and U abundance. *Earth Planet. Sci. Lett.* **422**, 18-27.
- Khan R., Yokozuka Y., Terai S., Shirai N. and Ebihara M. (2015b) Accurate determination of Zn in geological and cosmochemical rock samples by isotope dilution inductively coupled plasma mass spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom.*, **30**, 506-514.
- Kimura M., Yamaguchi A. and Friedrich J. (2014) Classification and petrologic features of chondrites of petrologic type 7. *Japan Geoscience Union Meeting 2014*, Yokohama, Japan, 1, May, 2014 (abstr.).
- Krot A. N., Keil K., Goodrich C. A., Scott E. R. D. and Weisberg M. K. (2005) Classification of meteorites. 83-128. In *Meteorites, Comets, and Planets* (ed. A. M. Davis) **Vol. 1 Treaties on Geochemistry** (eds. H. D. Holland and K.K. Turekian), Elsevier-Pergamon, Oxford.
- Kubo T., Kimura M., Kato T., Nishi M., Tominaga A., Kikegawa T. and Funakoshi K. (2010) Plagioclase breakdown as an indicator for shock conditions of meteorites. *Nat. Geosci.* **3**, 41-45.
- Laul J. C., Case D. R., Schmidt-Bleek F. and Lipschutz M. E. (1970a) Bismuth contents of chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **34**, 89-108.

- Laul J. C., Pelly I. and Lipschutz M. E. (1970b) Thallium contents of chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **34**, 909-920.
- Laul J. C., Ganapathy R., Anders E. and Morgan J. W. (1973) Chemical fractionations in meteorites - VI. Accretion temperatures of H-, LL-, and E-chondrites, from abundance of volatile trace elements. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **36**, 329-357.
- Lingner D. W., Huston T. J., Hutson M. and Lipschutz M. E. (1987) Chemical studies of H chondrites. I: Mobile trace elements and gas retention ages. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **51**, 727-739.
- Lodders K. (2003) Solar system abundances and condensation temperatures of the elements. *Astrophys. J.* **591**, 1220-1247.
- Makishima A. and Nakamura E. (2006) Determination of major, minor and trace elements in silicate samples by ICP-QMS and ICP-SFMS applying isotope dilution-internal standardization (ID-IS) and multi-stage internal standardization. *Geostand. Geoanal. Res.* **30**, 245-271.
- Makishima A., Kitagawa H. and Nakamura E. (2011) Simultaneous determination of Cd, In, Tl and Bi by isotope dilution-internal standardization INP-QMS with corrections using externally measured MoO<sup>+</sup>/Mo<sup>+</sup> ratios. *Geostand. Geoanal. Res.* **35**, 57-67.
- Masuda A., Nakamura N. and Tanaka T. (1973) fine structures of mutually normalized rare-earth patterns of chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **37**, 239-248.
- McSween H. Y. Jr., Bennett M. E. III. and Jarosewich E. (1991) The mineralogy of ordinary chondrites and implications for asteroid spectrophotometry. *Icarus* **90**, 107-116.
- Mittlefehldt D. W. and Lindstrom M. M. (2001) Petrology and geochemistry of Patuxent Range 91501, a clast-poor impact melt from the L-chondrite parent body and Lewis Cliff 88663, an L7 chondrite. *Meteorit. Planet. Sci.* **36**, 439-457.
- Mittlefehldt D. W., Lindstrom M. M., Bogard D. D., Garrison D. H. and Field S. W. (1996) Acapulco- and Lodran-like achondrites: Petrology, geochemistry, chronology, and origin. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **60**, 867-882.
- Miyahara M., Ozawa S., Ohtani E., Kimura M., Kubo T., Sakai t., Nagase T., Nishijima M. and Hirao N. (2013) Jadeite formation in shocked ordinary chondrites. *Earth Planet. Sci. Lett.* **373**, 102-108.
- Nakaruma N. (1974) Determination of REE, Ba, Fe, Mg, Na and K in carbonaceous and ordinary chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **38**, 757-775.
- Nakamura N., Misawa K., Kitamura M., Masuda A., Watanabe S. and Yamamoto K. (1990) Highly fractionated REE in the Hediaz (L) chondrite: implications for nebular and planetary process. *Earth Planet. Sci. Lett.* **99**, 290-302.



- Nakamura N. and Okano O. (1985) 1,200-Myr impact-melting age and trace-element chemical features of Yamato-790964 chondrite. *Nature* **315**, 563-566.
- Norman M. D. and Mittlefehldt D. W. (2002) Impact processing of chondritic planetesimals: Siderophile and volatile element fractionation in the Chico L chondrite. *Meteorit. Planet. Sci.* **37**, 329-344.
- Okano O., Nakamura N., Nagano K. (1990) Thermal history of the shock-melted Antarctic LL-chondrites from the Yamato-79 collection. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **54**, 3509-3523.
- Ozawa S., Miyahara M., Ohtani E., Koroleva O. N., Ito Y., Litasov K. D. and Pokhilenko N. P. (2014) Jadeite in Chelyabinsk meteorite and the nature of an impact event on its parent body. *Nature Scientific Reports* **4**: id. 5033.
- Paul R. L. and Lipschutz M. E. (1990) Chemical studies of differentiated meteorites: I. Labile trace elements in Antarctic and non-Antarctic eucrites. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **54**, 3185-3196.
- Pourmand A., Dauphas N. and Ireland T. J. (2012) A novel extraction chromatography and MC-ICP-MS technique for rapid analysis of REE, Sc and Y: Revising CI-chondrite and Post-Archean Australian Shale (PAAS) abundances. *Chem Geol.* **291**, 38-54.
- Prowatke S. and Klemme S. (2006) Trace element partitioning between apatite and silicate melts. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **70**, 4513-4527.
- Scott E. R. D. and Krot A. N. (2005) Chondrites and their components, pp. 143-200. In *Meteorites, Comets and Planets* (ed. A. M. Davis) **Vol. 1 Treatise on Geochemistry** (eds. H. D. Holland and K. K. Turekian), Elsevier-Pergamon, Oxford.
- Shinotsuka K., Hidaka H. and Ebihara M. (1995) Detailed abundances of rare earth elements, thorium and uranium in chondritic meteorites: An ICP-MS study. *Meteoritics* **30**, 694-699.
- Shinotsuka K. and Ebihara M. (1997) Precise determination of rare earth elements, thorium and uranium in chondritic meteorite by inductively coupled plasma mass spectrometry-a comparative study with radiochemical neutron activation analysis. *Anal. Chim. Acta.* **338**, 237-246.
- Shirai N., Nishino T., Li X., Amakawa H. and Ebihara M. (2003) Precise determination of PGE in a GSJ reference sample JP-1 by ID-ICPMS after nickel sulfide fire assay preconcentration. *Geochem. J.* **37**, 531-536.
- Shirai N., Toktaganov M., Takahashi H., Yokozuka Y., Sekimoto S. and Ebihara M. (2015) Multielemental analysis of Korean geological reference samples by INAA, ICP-AES and ICP-MS. *Radioanal. Nucl. Chem.* **303**, 1367-1374.
- Stöffler D., Keil K., Scott E. R. D. (1991) Shock metamorphism of ordinary chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **55**, 3845-3867.

Tagle R. and Berlin J. (2008) A database of chondrite analyses including platinum group elements, Ni, Co, Au, and Cr: Implications for the identification of chondritic projectiles. *Meteorit. Planet. Sci.* **43**, 541-559.

Takahashi H., Janssens M.-J., Morgan J.W. and Anders E. (1978a) Further studies of trace elements in C3 chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **42**, 97-106.

Takahashi H., Gros J., Higuchi H., Morgan J. W. and Anders E. (1978b) Volatile elements in chondrites: metamorphism or nebular fractionation? *Geochim. Cosmochim. Acta.* **42**, 1859-1869.

Takeda H., Huston T. J. and Lipschutz M. E. (1984) On the chondrite-achondrite transition: mineralogy and chemistry of Yamato 74160 (LL7). *Earth Planet. Sci. Lett.* **71**, 329-339.

Tatsumoto M., Knight J. and Allègre C. J. (1973) Time differences in the formation of meteorites as determined from the ratio of lead-207 to lead-206. *Science* **180**, 1279-1283.

Taylor G. J., Keil K., Berkley J. L., Lance. D. E., Fodor. R. V. and Fruland R. M. (1978) The Shaw meteorite: history of a chondrite consisting of impact-melted and metamorphic lithologies. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **43**, 323-337.

Torigoye N., Yamamoto K., Misawa K. and Nakamura N. (1993) Compositions of REE, K, Rb, Sr, Ba, Mg, Ca, Fe and Sr isotopes in angritic “unique” meteorites. *Proc. NIPR Symp. Angritic Meteorites.* **6**, 100-119.

Van Schmus W. R. and Wood J. A. (1967) A chemical-petrologic classification for the chondritic meteorites. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **31**, 747-765.

Wang M. S. and Lipschutz M. E. (2007) Trace elements in primitive meteorites – VII Antarctic unequilibrated ordinary chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **71**, 1062-1073.

Wasson J. T. and Kallemeyn G. W. (1988) Composition of chondrites. *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A* **325**, 535-544.

Wasson J. T., Isa J. and Rubin A. E. (2013) Compositional and petrographic similarities of CV and CK chondrites: A single group with variations in texture and volatile concentrations attributable to impact heating, crushing and oxidation. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **108**, 45-62.

Wolf D. and Palme H. (2001) The solar system abundances of phosphorus and titanium and the nebular volatility of phosphorus. *Meteorit. Planet. Sci.* **36**, 559-571.

Yocubal I., Sack R.O., Wang M.-S. and Lipschutz, M.E. (1997) Formation conditions of igneous regions in ordinary chondrites: Chico, Rose City, and other heavily shocked H and L chondrites. *J. Geophys. Res.* **102**, 21589 – 21611.

海老原 充 (2006) 『太陽系の化学－地球の成り立ちを理解するために－』 裳華房.

周藤 賢治, 小山内 康人 (2002) 『岩石学概論・上 記載岩石学—岩石学のための情報収集マニュアル』 共立出版.

日本地球化学会 編 (2012) 『地球と宇宙の化学辞典』 朝倉書店.

増田 彰正 (1992) 「希土類元素からみた火成岩の多様性」 松井 義人, 坂野 昇平 編 『岩石・鉱物の地球化学』 岩波書店.

松久 幸宏, 赤木 右 (2005) 『地球化学講座 1 地球化学概説』 培風館.